Ausgegeben: 31. August 1949

BAND 113 MAI 1949 HEFT 2

UNIVERSITY OF ... LIBRARY

NOV - 8 '49

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Mitteilung der Kolloid-Gesellschaft 73

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Azetatkunstseiden AG. „Rhodiaseta" Freiburg i. Br.

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern (mit 6 Abbildungen) 74

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. (Marburg/Lahn), Dehnungsversuche an Serien von Einzelfasern unter besonderer Berücksichtigung des Titers. (Mechanische Messungen an Einzelfasern III) (mit 10 Abbildungen). 82

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. (Marburg/Lahn), Über Veränderungen von Fasern nach Quellungs-Kreisprozessen. (Mechanische Messungen an Einzelfasern IV) (mit 7 Abb.) 91

Auerbach, R. (Neumünster/Holstein), Schallgeschwindigkeit und Kapillarität (mit 2 Abbildungen) 97

Späth, W. (Lustadt), Die Zähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische (mit 15 Abbildungen) 101

Wissenschaftliche und technische Sammelberichte

Brass, K. (Lindau), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen 110

Patent-Teil

Kainer, F. (Reicholzheim/Tauber), Herstellung von Vinylchlorid 121

Tagungs-Berichte

Friz, H. (Göttingen), Bericht über die Arbeitstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Göttingen am 22. und 23. April 1949. Gelöste und ungelöste Probleme auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse 129

Möllenstedt, G. (Mosbach), Erste Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Mosbach/Baden, am 23. und 24. April 1949 130

Haase, G. (Frankfurt a. M.) Bericht über die 23. Glastechnische Tagung am 24. und 25. Mai 1949 in München 132

Müller, F. H. (Marburg/Lahn), Bericht über die Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk" in Heidelberg am 2. Juni 1949 133

Berichtigung

Münster, A., Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen 135

Bücherbesprechungen 135

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 136

IV. Methoden, Apparate, Analyse 136

VI. Biochemie und Medizin 137

VII. Technische Kolloidforschung 140

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Brass, K. (Lindau), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Sammelbericht II).

Brenschede, W. (Leverkusen), Sphärolithische Struktur synthetischer Hochpolymerer.

Buzágh, A. und J. Szönyi (Budapest), Über die Entstehung und Festigkeit von Oberflächenmembranen an Lösungen.

Gruner, E. (Clausthal), Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Bentonitforschung in der ausländischen Literatur der Jahre 1940 bis 1947.

Jost, W. (Marburg), Bericht über Hinshelwoods reaktionskinetische Arbeiten auf dem Gebiete der Bakterienforschung.

Kainer, F. (Reicholzheim), Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd.

Kast, W. und A. Prietzschk (Krefeld), Röntgenographische Untersuchungen über den Streckvorgang und den Feinbau künstlicher Zellulosefasern.

László, Z. (Budapest), Verlauf der elektro-osmotischen Erscheinung im Wechselfeld.

Müller, F. H. (Marburg), Zug- Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen Fasern und verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten. (Mechanische Messungen an Einzelfasern V).

Müller, F. H. (Marburg), Zug-Dehnungsdiagramme mit variierter Temperatur an verschiedenen organischen Fasern und verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten

Peter, S. (Hannover), Zur Theorie der Strukturviskosität.

Späth, W. (Lustadt), Projektive Darstellung physikalisch-chemischer Prozesse.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Steurer, E. und Fr. Katheder (Kelheim/Donau), Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose.

Thiele, H. (Kiel), Zur Inversion der Doppelbrechung von Seifensolen.

Wachs, W., H. Umstätter und J. Reitstötter (Berlin), Über das Grenzflächenverhalten homologer Fettsäuren und Paraffine.

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante organische Verbindungen

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante Metalle und anorganische Metallverbindungen II.

Zahn, H. (Heidelberg), Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12,** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 113 | Mai 1949 | Heft 2

DIE KOLLOID-GESELLSCHAFT

wird am 17.–18. Oktober 1949 ihre erste wissenschaftliche Arbeitstagung nach dem Kriege in Wiesbaden abhalten, zu der sie ihre früheren Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloid-Gesellschaft einlädt. Die Tagung findet im unmittelbaren Anschluß an die diesjährige Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft statt, die vom 14.—16. Oktober 1949 gleichfalls in Wiesbaden tagt.

Vorläufiges Programm der Tagung:

Gedächtnisfeier
für **Wolfgang Ostwald, Raphael Eduard Liesegang** und **Alfred Lottermoser.**

H. Erbring-Köln, Die Bedeutung Wo. Ostwalds für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft.

H. Jaeger-Bad-Homburg, Die Bedeutung R. E. Liesegangs für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft.

E. Manegold-Höxter, Die Bedeutung A. Lottermosers für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft.

H. J. Antweiler-Bonn, Eine Mikromethode zur Messung der Elektrophorese und der Diffusion.

H. Bennhold-Tübingen, Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der Plasmaeiweißkörper mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen.

A. Buzagh-Budapest, Der Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der Betonitmembranen.

D. H. Dervichian-Paris, Equilibres de phases dans les systèmes colloidaux.

W. Feitknecht-Bern, Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde.

R. Fricke-Stuttgart, Oberflächenreaktionen als Mittel zur Charakterisierung von oberflächenreichen Festkörpern.

R. Havemann-Berlin, Über die Messung der Absorptionsspektren von Bredigschen Metallsolen und deren Bedeutung für die Theorie des festen Körpers.

P. H. Hermans-Utrecht, Die Kristallinität der Zellulosefasern nach röntgenographischen Messungen.

L. Hock-Marburg, Über die Wirkung der aktiven Kautschukfüllstoffe.

L. Holzapfel-Berlin, Adsorptionseffekte von Blutkomponenten an Quarz und Asbest.

G. F. Hüttig-Graz, Thermodynamik und Kinetik von Pulvern und Sinterkörpern.

M. Joly-Paris, Étude des transformations de quelques systèmes colloidaux au moyen de la biréfringence d'écoulement.

W. Kling-Düsseldorf, Der Waschvorgang als Umnetzung.

A. Küntzel-Darmstadt, Quellungserscheinungen von Kollagen in alkoholischer Salizylsäurelösung.

E. Manegold-Höxter. 1. Schaum 2. Freie und erzwungene Schwebungen (mit Farbfilmen).

F. H. Müller-Marburg, Oberflächenfilme.

J. Reitstötter-Berlin, Zur Synärese von Stärkegelen.

H. Reumuth-Witten/Ruhr, Phasenkontrast – Mikroskopie (Filmvortrag über Ergebnisse auf kolloidchemischen, -biologischen, -medizinischen und -technischen Anwendungsgebieten.

W. Scheele-Hannover, Rheometrie organischer Gläser.

I. N. Schulman-Cambridge, On the phenomenon of monolayer penetration, that is complex formation between monolayers at the oil/water interface, and substances soluble in either the oil or water phase.

G. V. Schulz-Mainz, Über den heutigen Stand viskosimetrischer Molekular-Gewichtsbestimmungen.

M. v. Stackelberg-Bonn, Spontane Emulgierung als Folge einer negativen Grenzflächenspannung.

H. Thiele-Kiel, Über Ionotropie.

Die bisherigen Mitglieder sowie alle Freunde der Gesellschaft werden gebeten, ihre Anschrift dem derzeitigen Sekretär, Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Merheim rrh., Ostmerheimerstraße 200, mitzuteilen, da sämtliche Adressenunterlagen durch Kriegseinwirkung verlorengegangen sind.

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Azetatkunstseiden A. G. „Rhodiaseta" Freiburg i. Br.

Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern

Von Arnulf Sippel

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Mai 1949)

A. Theoretischer Teil

Bei den aus Zellulose oder Zellulosederivaten bestehenden Kunstfasern unterscheidet man bekanntlich einen kristallinen und einen amorphen Anteil. Der kristalline Anteil soll, soweit es sich um regenerierte Zellulose bzw. Kunstfasern handelt, im allgemeinen bei etwa 40% der gesamten Zellulose liegen, also keine großen Unterschiede bzw. keine Abhängigkeit von der Art der Herstellung aufweisen. Unterschiede bestehen dagegen hinsichtlich Größe, Orientierung und Fehlerhaftigkeit des Baus der Kristallite. Der amorphe Anteil, die „Fransenmoleküle", interessieren den Physiker meist nur insoweit, als sie die Untergrundschwärzung bedingen. Gerade der amorphe Anteil enthält aber zwei wichtige Bauelemente: nämlich erstens die Brückenmoleküle, welche die Kristallite miteinander verbinden, zweitens die Hohlräume oder den irgendwie nicht ausgenutzten Raum. Bekanntlich hat die regenerierte Zellulose bzw. die Kunstfaser je nach Herstellungsart verschiedene Dichte, wenn auch die Unterschiede nur in der Größenordnung von 1% liegen. Nachdem der kristalline Anteil bei den verschiedenen Kunstfasern aus Zellulose von den Fachleuten als etwa gleich hoch angegeben wird, können also die Unterschiede der Dichte im wesentlichen nur im amorphen Anteil ihre Ursache haben. Wenn oben von „Bauelementen" die Rede war, so ist dies so zu verstehen, daß die Brückenmoleküle Träger der Reißfestigkeit sind, während die Hohlräume Ursache einer Minderung der Reißfestigkeit sind. Wahrscheinlich sind Brückenmoleküle und Hohlräume für den Gebrauchswert der Faser (ausgedrückt durch Reißfestigkeit, Bruchdehnung, Knotenreißfestigkeit, Knickbeständigkeit usw.) von wenigstens ebenso großer Bedeutung wie die Unterschiede in Aufbau und Lagerung der Kristallite. Da aber das Röntgendiagramm wie auch das elektronenmikroskopische Bild bis jetzt weder über die Brückenmoleküle noch eindeutig über die unsichtbaren Hohlräume der Faser Auskunft geben können, so dürfte es nutzbringend sein, auf neuen Wegen zu diesen Größen zu gelangen, wenn auch diese neuen Methoden nicht unmittelbar anschaulich sind, sondern sich weitgehend mathematischer Hilfsmittel bedienen.

In einer vorausgehenden Arbeit[1]) ist gezeigt worden, daß es möglich ist, aus der funktionalen Beziehung, in der Reißfestigkeit F und (Durchschnitts-)Polymerisationsgrad P beim photochemischen Abbau zueinander stehen, einen Schluß zu ziehen betreffend das Verhältnis der gesamten zu den lichtempfindlichen Hauptvalenzbindungen zwischen den Grundmolekülen, nämlich die Größe m, oder was dasselbe ist, betreffend den Wert $Q = \frac{100}{m}$, den „Kristallitbrückenanteil", also denjenigen prozentischen Anteil der Grundmoleküle, welcher zur Herstellung (monomolekularer) Brücken zwischen benachbarten Kristalliten Verwendung gefunden hat. Von diesen Brücken wird angenommen, daß sie sehr kurz sind und im wesentlichen aus einer Hauptvalenzbindung zwischen zwei Grundmolekülen bestehen; diese Vorstellung liegt unausgesprochen der mathematischen Ableitung der vorangehenden Mitteilung bereits zugrunde. Es wird dabei die Bezeichnung „Kristallitbrücken" der Bezeichnung „Brückenmolekül" vorgezogen, weil ja der in den Kristalliten steckende Anteil der Brückenmoleküle gar nicht zur Brücke zu rechnen ist.

Der funktionale Zusammenhang zwischen F und P wird nach der in der vorausgehenden Mitteilung gewonnenen Ableitung wiedergegeben durch die Gleichung

$$\ln F = \ln F_\infty - \frac{m_0}{P} \qquad (1)$$

wobei F_∞ die Reißfestigkeit bei unendlich hohem Polymerisationsgrad bedeutet und m_0 doppelt so groß ist wie der zum Wendepunkt W gehörige P-Wert P_w der S-förmigen Kurve, die den Zusammenhang zwischen F und P darstellt.

Abb. 1 zeigt in Kurve II schematisch den Zusammenhang zwischen F und P bei einer Celluloseazetatfaser mit dem ursprünglichen Polymerisationsgrad 170 im Verlauf des Abbaues durch Licht. Zeitlich betrachtet be-

[1]) Sippel, Kolloid-Z. Band 112, 80 (1949).

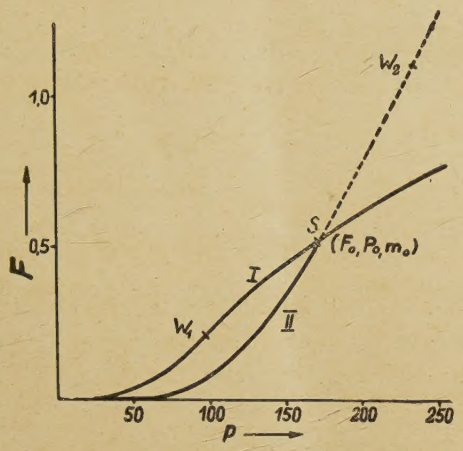


Abb. 1 Zusammenhang zwischen F und P. I. Zelluloseazetatfaser verschiedenen Polymerisationsgrades. II. Durchgangszustände einer belichteten Zelluloseazetatfaser

ginnt diese Kurve bei S zur Zeit $t = 0$ und nähert sich im Laufe der Zeit immer mehr dem Koordinaten-Nullpunkt. Der Wendepunkt W_2 dieser Kurve liegt in einem nicht realisierbaren Bereich, erst recht der Grenzwert F_∞. Man beachte wohl, daß m_0, obwohl es dem Punkt S zugehört, der bei $P = 170$ liegt, den hohen Wert $m_0 = 2\ P_w = 472$ hat.

Kurve I stellt den Zusammenhang zwischen F und P bei nicht bestrahlten Fasern verschiedenen Polymerisationsgrades dar. Der funktionale Zusammenhang wird ebenfalls durch Gleichung (1) dargestellt, obwohl Gleichung (1) für diesen Fall gar nicht abgeleitet ist.

Empirisch gilt jedenfalls für diesen Fall die Gleichung (1), wie aus Abb. 2 hervorgeht. Es handelt sich jetzt noch darum, herauszufinden, welchen Sinn Gleichung (1) für diesen Fall gemäß ihrer Ableitung ausdrückt.

Um diesen zu finden, geht man folgendermaßen vor (Abb. 1):

Für den Schnittpunkt S mit den Koordinaten F_0 und P_0 lautet Gleichung (1), insoweit dieser Punkt der Kurve I angehört:

$$\ln F_0 = \ln F_{\infty 1} - \frac{m_{0_1}}{P_0} \tag{2}$$

wobei $F_{\infty 1}$ den zu Kurve I gehörigen Grenzwert von F für $P = \infty$ bedeutet während der Sinn von m_{0_1} noch zu finden ist.

Insofern derselbe Punkt der Kurve II angehört, lautet die Gleichung (1):

$$\ln F_0 = \ln F_{\infty 2} - \frac{m_{0_2}}{P_0} \tag{3}$$

wobei $F_{\infty 2}$ der zu Kurve II gehörige sehr hohe Grenzwert von F für $P = \infty$ ist ($F_{\infty 2} > F_{\infty 1}$), während m_{0_2} die aus der ersten Mitteilung wohlbekannte Konstante ist, die das Anzahlen-Verhältnis der gesamten zu den lichtempfindlichen Hauptvalenzbindungen zwischen den Grundmolekülen bei der unbelichteten Faser darstellt.

Durch Kombination von (2) und (3) ergibt sich:

$$P_0 = \frac{m_{0_2} - m_{0_1}}{\ln F_{\infty 2} - \ln F_{\infty 1}} \tag{4}$$

Je größer nun P_0 ist, desto mehr werden, wie aus Abb. 1 hervorgeht, sich auch $F_{\infty 1}$ und $F_{\infty 2}$ einander nähern müssen; für $P_0 = \infty$ wird $F_{\infty 1} = F_{\infty 2}$ und $m_{0_1} = m_{0_2}$. Es ist nämlich

$$m_{0_2} - m_{0_1} = \ln \left(\frac{F_{\infty 2}}{F_{\infty 1}} \right)^{P_0} \tag{5}$$

Nun ist offenbar $\lim_{P_0 \to \infty} \left(\frac{F_{\infty 2}}{F_{\infty 1}} \right)^{P_0} = 1^\infty = 1$;

daher ist auch

$$\lim_{P_0 \to \infty} \left[\ln \left(\frac{F_{\infty 2}}{F_{\infty 1}} \right)^{P_0} \right] = 0 = m_{0_2} - m_{0_1}$$

daher ist für $P_0 = \infty$ auch $m_{0_1} = m_{0_2}$.

Dies bedeutet, daß der m_0-Wert der Kurve I derjenige Wert ist, den m für die Kurve II annimmt, wenn der Schnittpunkt beider Kurven im Unendlichen liegt, d. h. wenn die beiden Kurven zusammenfallen. Statt m_{0_1} schreibt man also richtiger m_∞, welches Symbol von jetzt ab ausschließlich benutzt werden wird.

Mit anderen Worten: Eine Zelluloseazetatfaser, die den Durchschnittspolymerisationsgrad 170 hat, wird bei Belichtung statt der Kurve II entlang sich entlang der Kurve I verändern, wenn sie entstanden ist durch Belichtung einer mit dem Polymerisationsgrad $P = \infty$ hergestellten Faser. Oder m. a. W.: der Kurvenverlauf ist von der Vorgeschichte abhängig.

Zur Unterscheidung sei für die Kurve II (Abbau durch Licht) der analoge Wert m für $P = \infty$ von jetzt ab mit dem Symbol $m_{0\infty}$ bezeichnet. Er errechnet sich aus m_0 unter Benutzung der Formel, die schon am Schluß der vorangehenden Mitteilung zur Umrechnung von m_0 auf m angewendet wurde, folgendermaßen:

$$m_{0\infty} = m_0\, e^{\frac{1 - m_0}{P_0}} \tag{6}$$

m_∞ muß, da m ja mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt, offenbar kleiner sein als jedes m_0 (Wert von m am Schnittpunkt S der beiden Kurven) irgend einer Kurve II (vorausgesetzt, daß kein geändertes Faser-Herstellungsverfahren vorliegt); in der vorausgehenden Mitteilung ist ja bereits angegeben worden, daß der hieraus berechnete Q-Wert eine obere Grenze darstellt.

Aus den Werten m bzw. m_0 ergeben sich mittels der Gleichung

$$Q = \frac{100}{m} \tag{7}$$

die Werte Q bzw. $Q_{0\infty}$; das ist im Fall Q_∞ der Prozentsatz Kristallitbrücken, welche eine Faser haben würde, wenn sie aus einem Material des Polymerisationsgrades $P = \infty$ hergestellt werden könnte. Im Fall $Q_{0\infty}$ ist es der Prozentsatz, den sie haben würde, wenn man von einer realen Faser eines bestimmten Polymerisationsgrades ausgeht und diese sich dadurch in eine Faser von unendlich hohem Polymerisationsgrad verwandelt denkt, daß man alle Molekülenden mit ihren in Richtung der Faserachse nächst erreichbaren Nachbarn durch Kristallitbrücken von geeigneter Länge verbunden denkt, die also größer als die durch Bestrahlung ausfallenden sind. Da nämlich das Netz, zu welchem die Kristallite miteinander verknüpft sind, durch „Verziehen" entstanden ist, dürften die Kristallitbrücken die kürzesten Abstände zwischen zwei Kristalliten darstellen und der durchschnittliche Abstand in Richtung der Faserachse vom nächstbenachbarten Makromolekülende viel größer sein, wodurch eben die (unsichtbaren) Hohlräume der Faser bedingt sind; daher muß $Q_{0\infty}$ viel größer als Q_∞ sein; der experimentelle Teil wird hierfür eine Bestätigung bringen.

Der Zuwachs $Q_{0\infty} - Q_0$ stellt also eine fundamentale Größe dar, nämlich ein Maß für die in einer Faser (zwischen den Kristalliten) vorhandenen Hohlräume, also eine mittels direkter Messung bekanntlich nur sehr schwer zugängliche Größe. Im experimentellen Teil wird sich zeigen, daß beim Übergang von der ungestreckten zur gestreckten Faser diese Hohlräume um einen Betrag abnehmen (1,6%), wie er sich auch ungefähr aus direkten Dichtemessungen zufolge der Literatur ergibt.

Der wesentlich kleinere Zuwachs $Q_\infty - Q_0$ hat eine andere, sehr einleuchtende Bedeutung. Er entspricht der (in % der Gesamtzahl ausgedrückten) Anzahl A der Hauptvalenzbindungen, die zur Erreichung des Polymerisationsgrades ∞ fehlen. Diese Anzahl kann man aber auch ohne weiteres direkt berechnen. Sie hängt, wie nicht weiter erläutert zu werden braucht, nur vom Polymerisationsgrad ab gemäß der Beziehung

$$A = \frac{100}{P_0} \tag{8}$$

wenn P_0 der Polymerisationsgrad der (unbestrahlten) Faser ist. Daher kann man auch schreiben

$$Q_\infty - Q_0 = \frac{100}{m} - \frac{100}{m} = \frac{100}{P_0} \tag{9}$$

bzw.

$$\frac{1}{m_\infty} - \frac{1}{m_0} = \frac{1}{P_0} \tag{10}$$

Diese Gleichung kann ebenfalls dazu dienen, die Richtigkeit der vom Verfasser entwickelten Vorstellungen zu prüfen. Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß sich eine ausreichende Übereinstimmung zwischen $Q_\infty - Q_0$ und $\frac{100}{P_0}$ ergibt. Da zur Bestimmung von P_0 die spezifische Viskosität benutzt wurde, welche von der Uneinheitlichkeit der Moleküllängen beeinflußt ist (richtiger wäre es, osmotische Messungen heranzuziehen), so kann keine ganz genaue Übereinstimmung erwartet werden.

Übrigens gibt es für die Lage des Schnittpunkts S auch eine Grenze nach kleinen P-Werten hin. Je kleiner P_0 (also der P-Wert am Schnittpunkt) ist, desto verschiedener ist $F_{\infty 1}$ von $F_{\infty 2}$, d. h. um so größer ist $F_{\infty 2}$. Nun kann aber $F_{\infty 2}$ nicht über eine Grenze wachsen, nämlich nicht größer sein als diejenige Festigkeit, welche Hauptvalenzbindungen entspricht und die von Mark[2]) bei Zellulose zu etwa 800 kg/mm² geschätzt worden ist. Auf die Naßfestigkeit von Azetatseide umgerechnet, die wir wegen der besseren Vergleichbarkeit der Werte vor der Trockenfestigkeit bevorzugen, entspricht dies 24 g pro denier (wobei man annimmt, daß die Reißfestigkeit von Fasern der Azetatseide im Verhältnis der Molgewichte von Zellulose-Azetat und Zellulose kleiner ist als diejenige von Zellulosefasern; denier ist das Gewicht von 9000 m der betr. Faser in g). Wir finden mittels Gleichung (4), daß der kleinste mögliche P_0-Wert für technisches Zellulose-Azetat bei etwa $P = 150$ liegt. Dieser Wert kann nur größenordnungsmäßig richtig sein, da ja die Festigkeit der Hauptvalenzbindung (im Zugmaß) von Mark nur roh geschätzt werden konnte. Da nicht einzusehen ist, warum an sich ein Zelluloseazetatmolekül vom P-Wert 100 sich dem Licht gegenüber anders verhalten soll als ein solches vom P-Wert 200, so kann die P-Grenze offenbar nur bedeuten, daß für kleinere P-Werte keine Kristallitbrücken mehr möglich sind.

[2]) Mark, Physik und Chemie der Zellulose, S. 61 u. 62 (Berlin 1932).

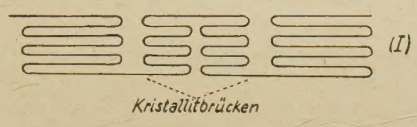
Etwas derartiges ist aber durchaus plausibel. Damit nämlich eine Kristallit-Brücke haltbar sei, muß ja das Brückenmolekül fest genug in den beiden Kristalliten verankert sein; d. h. es müssen soviele Nebenvalenzen betätigt werden, daß die durch sie hervorgerufene Bindungsfestigkeit (in Kalorien gemessen) mindestens so groß ist wie die Festigkeit einer Hauptvalenzkette. Nimmt man für letztere rund 60 kcal an und bedenkt man, daß die Nebenvalenzen des Zelluloseazetats in Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen verschiedener Moleküle bestehen dürften und daß einer solchen Bindung ein Betrag von rund 5 kcal zukommt, so sind also 12 OH-Gruppen erforderlich, d. h. das Brückenmolekül muß so tief im Kristallit sitzen, daß wenigstens 12 OH-Gruppen betätigt werden können. Nun sind beim technischen Zelluloseazetat von den 3 Hydroxylgruppen der Zellulose noch 0,6 unverestert; d. h. daß rund 20 Grundmoleküle (Glukosegruppen) mit einem Nachbarkettenmolekül in Verbindung treten müssen.

Es ist aber die Veresterung der Hydroxylgruppen wahrscheinlich keine regelmäßige, sondern eine statistische. Da durch die Veresterung $^4/_5$ der Hydroxylgruppen ausgefallen sind, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Hydroxylgruppe am Nachbarmolekül eine solche in geeigneter Nähe vorzufinden auf 0,2 gesunken, d. h. daß eine Länge von $20/0{,}2 = 100$ Grundmolekülen zur Verankerung erforderlich ist. Da ein Brückenmolekül an beiden Enden verankert ist, würde also der Mindestpolymerisationsgrad $2 \times 100 = 200$ betragen. In Wirklichkeit wird die Verankerung nicht ausschließlich durch Hydroxylgruppen geschehen; auch wird durch die Beweglichkeit besonders der primären Hydroxylgruppen die Wahrscheinlichkeit des Aufeinanderpassens etwas größer sein, als oben angenommen wurde. Die Verankerungslänge wird also etwas weniger als 100 Grundmoleküle betragen. Man kann also behaupten, daß die oben angegebene Länge von 75 Grundmolekülen sich in befriedigender Übereinstimmung mit unseren sonstigen Vorstellungen befindet. Interessanterweise liegt der genannte P-Wert etwa in derselben Größenordnung wie der P-Wert, unterhalb dessen man eine Faser aus Zelluloseazetat überhaupt nicht mehr herstellen kann[3]).

Es scheint nun zunächst eine gewisse gedankliche Schwierigkeit zu bereiten, sich bei Anwesenheit ausschließlich unendlich langer Moleküle Kristallite von endlicher Größe vorzustellen; um solche muß es sich aber handeln, wenn Brückenmoleküle überhaupt möglich sein sollen.

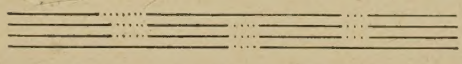
Derartige Kristallite lassen sich jedoch so vorstellen, daß man sich die unendlich langen Moleküle zu Kristalliten gefaltet denkt, etwa entsprechend folgendem Schema:

Strukturschema I



Statt sich das unendlich lange Molekül gefaltet zu denken, kann man gedanklich einfacher vorgehen, um zum gleichen Ergebnis zu gelangen: Man verbindet die Enden der den Kristallit bildenden Moleküle jeweils durch eine Hauptvalenz. Dies entspricht dem Übergang von Q_0 zu Q_∞ bzw. von m_0 zu m_∞, während dem Übergang von m_0 zu $m_{0\infty}$ das folgende Bild entspricht:

Strukturschema II



wobei die punktierten Linien den ursprünglich fehlenden Brückenmolekülen entsprechen.

Das soeben skizzierte Bild hat zur Konsequenz, daß $F_{\infty 2}$ den theoretischen Wert annimmt, den man für den Fall sich errechnet, daß der gesamte Faserquerschnitt von genau parallel liegenden Kettenmolekülen erfüllt ist, welche unendlich lang sind, daß also die Reißfestigkeit $F_{\infty 2}$ der Festigkeit der Hauptvalenzen entspricht. Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß für den Fall der normalen technischen Azetatseide diese Konsequenz weitgehend erfüllt ist.

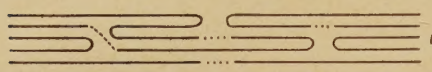
Bei Azetatstreckseide ist aber auffallenderweise $F_{0\infty}$ wesentlich kleiner, was um so interessanter ist, weil ja die Reißfestigkeit der Azetatstreckseide im allgemeinen viel höher als die der normalen Azetatseide ist.

---

[3]) Experimentell wurde festgestellt, daß man bei sehr intensiver Bestrahlung von Zelluloseazetat-Seide zu noch niedrigeren Polymerisationsgraden gelangt als dem oben geschätzten Grenzwert $P = 150$. So findet man bei einem Abstand von ca. 26 cm von der Quarzlampe
nach 30 Stunden den Wert $P = 153$
nach 50 Stunden den Wert $P = 101$.
Entsprechend den obigen Ausführungen über die Ungenauigkeiten der Schätzung ist dieser Befund verständlich. Ferner sind möglicherweise außer den rein photochemischen Vorgängen auch noch Nebenreaktionen im Spiel.

Diesem Befund wird man durch die Annahme gerecht, daß bei der Herstellung der Streckseiden, wenigstens soweit die Verstreckung schon beim Spinnprozeß selbst stattfindet (im Fällbad)[4]), eine Faltung bzw. Knickung zahlreicher Molekülketten eintritt, die später auf keine Weise mehr rückgängig zu machen ist. Dieser Vorstellung entspricht das nachstehende Modell III.

Strukturschema III



(III)

Je nach der Zahl der Faltungen kann eine aus derartigen Molekülen aufgebaute Faser einen beliebig kleinen Bruchteil der maximalen, auf lauter Hauptvalenzen aufgebauten Reißfestigkeit besitzen.

Selbstverständlich können aber zu niedrige Festigkeitswerte teilweise auch darauf zurückzuführen sein, daß die Kristallite bzw. die Einzelmoleküle (bzw. Brückenmoleküle) nicht genügend parallel zur Faserachse orientiert sind.

Schließlich sei, bevor der experimentelle Teil besprochen wird, noch erwähnt, daß die üblicherweise in der Literatur benutzten F-Werte einen erheblichen Mangel aufweisen; es wird nämlich die Bruchlast auf den ursprünglichen, d. h. vor der Reißprüfung vorhandenen Querschnitt der Faser bezogen. In Wirklichkeit verringert sich der Querschnitt bei der Belastung und man hat streng genommen auf den Endquerschnitt zu beziehen; in diesem Fall erhält man statt der weniger genauen F-Werte die richtigeren φ-Werte. Unter Berücksichtigung der prozentischen Bruchdehnung D gilt dann:

$$\varphi = F\left(1+\frac{D}{100}\right) \qquad (11)$$

Wo es irgend anging, d. h. wo nicht die D-Werte unbekannt waren, wurden im folgenden die genaueren φ-Werte statt der F-Werte benutzt. Der Vergleichbarkeit wegen wurden in einigen Fällen beide Werte angegeben.

B. Experimenteller Teil

Vorbemerkung

Die nachstehenden Meßergebnisse betrachtet der Verfasser noch nicht als die endgültigen Durchschnittswerte der einzelnen Fasertypen. Eine solche Untersuchung würde viel mehr detailliert werden müssen und den Rahmen der Probleme eines Industrie-Forschungslaboratoriums bei weitem übersteigen. Vielmehr mögen diese ersten Ergebnisse vor allem dazu dienen, die grundsätzlichen Möglichkeiten der mathematischen Auswertung derartiger Untersuchungen darzutun.

Es wurden Fäden (nicht Einzelfasern) von etwa 20 cm Länge in einem Abstand von etwa 0,5 mm voneinander auf einen dicken steifen Pappkarton aufgezogen und dieser im Abstand von 42,5 cm der Strahlung einer Quecksilberdampf-Quarzlampe der Fa. Engel-Berlin ausgesetzt. Es handelt sich also um kurzwelliges UV, dessen Energiequanten mehr als ausreichend groß sind, um Hauptvalenzen zu zerreißen. Von Zeit zu Zeit wurde mittels eines Exhaustors die Raumluft erneuert um keine hohen O_3-Gehalte in der Luft zu haben. Zum gleichen Zweck ließ man noch einen schwachen Luftstrom über die Fäden weggehen.

Die Bestrahlungsdauer t ist in Stunden angegeben. Da die Intensität der Quarzlampe stark schwankte, hat es wenig Sinn, etwa den Zusammenhang zwischen F bzw. φ und t oder zwischen P und t untersuchen zu wollen.

Die Reißfestigkeiten F bzw. φ sind für nassen Zustand in g/denier angegeben, die Bruchdehnungen D ebenfalls naß in %.

Die Polymerisationsgrade wurden nach Staudinger meist in azetonischer Lösung (2 g/Liter) gemessen und mittels der G. V. Schulzschen Formel auf die Konzentration Null extrapoliert.

1. Reißfestigkeit von Fäden, hergestellt aus Zelluloseazetat verschiedenen Polymerisationsgrades mit möglichst gleichartiger Arbeitsweise unter Benutzung technischer Spinnmaschinen (Trockenspinnverfahren). Sämtliche Daten dieser Gruppe wurden in der Firma Rhodiaseta-Freiburg i. Br. von Herrn Dr. A. Marschall † schon vor 13 Jahren ermittelt. Leider fehlen die Angaben der Bruchdehnungen, so daß nur die F-, nicht die φ-Werte benutzt werden können. Alles Erforderliche ist aus Abb. 2 zu ersehen.

Abb. 2 ist eine gute Bestätigung für den vom Verfasser postulierten Zusammenhang zwischen F und P.

Die Messungen lassen sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\ln F = 0{,}494 - 193/P \qquad (8)$$

2. Reißfestigkeiten und Polymerisationsgrade einer mittels UV-Licht abgebauten, normalen, trocken gesponnenen Azetatseide.

[4]) Vgl. Sippel, Z. Elektrochem. **50**, 256 ff. (1944).

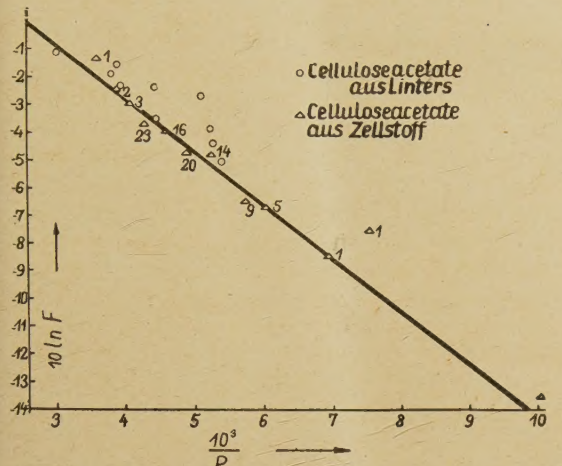


Abb. 2 Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit F (naß) und Durchschnittspolymerisationsgrad P bei Zelluloseazetaten
+ Zelluloseazetate aus Linters
□ Zelluloseazetate aus Zellstoff
Die dabeistehenden Indices geben an, aus wie vielen Daten der betreffende Wert durch Mittelbildung erhalten ist, also das „Gewicht" der Werte

Der ganze Faden hatte 92 denier und bestand aus 32 Einzelfasern. Die Drehung beträgt bei dieser und den meisten andern Fasern etwa 160/Meter.

Abb. 3 zeigt die Meßergebnisse.

Trotz einer z. T. größeren Streuung der Werte spricht das Ergebnis für den geforderten Zusammenhang zwischen F bzw. φ und P bei Belichtung.

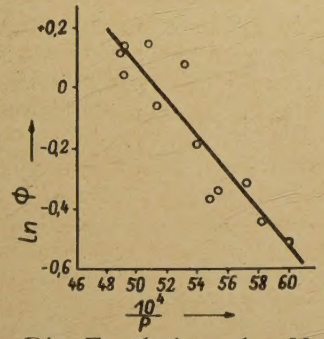


Abb. 3
Normale Azetatseide bei Bestrahlung. Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad

Die Ergebnisse der Versuchsreihe lassen sich, falls man F zugrundelegt, durch die Gleichung darstellen:

$$\ln F = 2{,}76 - 562/P \qquad (9)$$

Legt man dagegen φ zugrunde, so lautet die Gleichung:

$$\ln \varphi = 3{,}03 - 562/P \qquad (10)$$

3. Reißfestigkeiten und Polymerisationsgrade einer durch UV-Licht abgebauten naß gesponnenen Azetatstreckseide.

Die ganze Faser hatte 118 denier und bestand aus 74 Einzelfasern.

Abb. 4 zeigt die Meßergebnisse.

Die Streuungen sind erheblich. Das Ergebnis macht jedoch den geforderten Zusammenhang zwischen F bzw. φ und P wahrscheinlich.

Legt man F zugrunde, so werden die Meßergebnisse durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\ln F = 2.23 - 266/P \qquad (11)$$

Legt man jedoch φ zugrunde, so lautet die Gleichung:

$$\ln \varphi = 2{,}39 - 296/P \qquad (12)$$

4. Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad durch UV-Licht abgebauter Polyamidfäden.

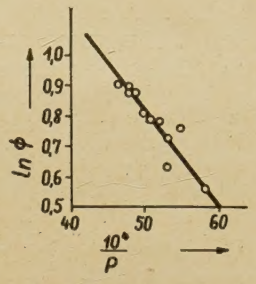


Abb. 4
Azetatstreckseide bei Bestrahlung. Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad

Das verwendete Material bestand aus polymerem Caprolaktam mit 4% des Kondensationsproduktes aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure und besaß vor dem Verspinnen aus dem Schmelzfluß den Durchschnittspolymerisationsgrad 115. Die untersuchten Fäden hatten 72 denier und bestanden aus 16 Einzelfasern. Sie waren in üblicher Weise kalt verstreckt.

Die Belichtung mit UV-Licht mußte, da eine Veränderung der Fasern sich nur sehr langsam vollzog, besonders intensiv gestaltet werden. Sie erfolgte in einem Abstand von nur 26 cm von der Quarzlampe anstelle von 42,5 cm wie bei den andern Versuchen.

Die verwendeten Fäden hatten etwa 80 denier, die einzelnen Fasern ca. 5 denier. Die Polymerisationsgrade sind relativ zueinander genau gemessen, ihre Absolutwerte sind jedoch nur auf etwa 10% genau, da die K_m-Konstante des verwendeten Lösungsmittels nicht genau bekannt war (85proz. Ameisensäure, es wurde der Wert $K_{äqu} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ zugrunde gelegt).

Abb. 5 zeigt die Meßergebnisse.

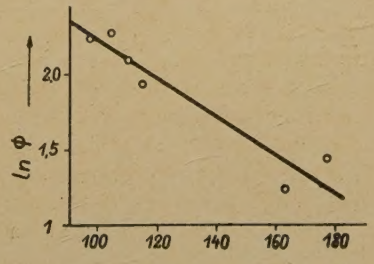


Abb. 5 Polyamidfaser bei Bestrahlung. Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad

Die Meßergebnisse können dazu benutzt werden, ungefähre Daten für die Polyamidfaser zu berechnen.

Es ergaben sich folgende Gleichungen:

$$\ln F = 2{,}96 - 115/P$$
$$\ln \varphi = 3{,}45 - 124/P$$

5. Reißfestigkeiten und Polymerisationsgrade mittels UV-Licht abgebauter Fasern aus nachchloriertem Polyvinylchlorid (PC).

Die Fäden waren in üblicher Weise heiß nachverstreckt.

Es handelt sich um azetonlösliches Material. Die spezifischen Viskositäten wurden in Azeton gemessen, und da für dieses Lösungsmittel der Zusammenhang zwischen Z_η bzw. $[\eta]$ und Polymerisationsgrad nicht bekannt ist, wurden hilfsweise die entsprechenden Werte für Dioxan benutzt bzw. die Kurve der Figur 2 der 231. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen von H. Staudinger und J. Schneiders: Über die Polyvinylchloride. [Liebigs, Ann. der Chemie **541**, 164 (1939)]. Es dürften diese Werte kaum um mehr als 10% von denen für Azeton abweichen*).

Die Belichtung erfolgte wie bei Polyamid mit kurzem Abstand der Lichtquelle. Die Fadenstärke war 765 denier.

Abb. 6 zeigt die Meßergebnisse. Die geforderte Beziehung zwischen φ und P wird ausgezeichnet erfüllt. Es ergibt sich die Beziehung

$$\ln F = 3{,}68 - 2240/P$$

bzw.

$$\ln \varphi = 4{,}06 - 2380/P$$

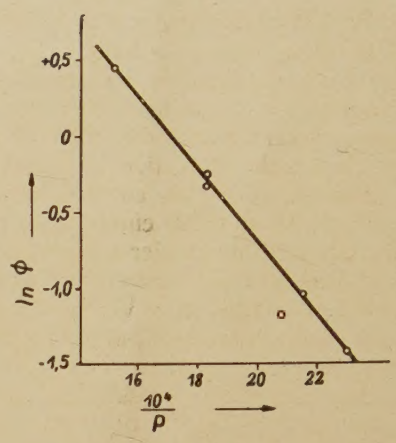


Abb. 6 Polyvinylchloridfaser bei Bestrahlung. Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad

Übersicht über die Ergebnisse

Die Auswertung kann entweder mittels der F-Werte oder besser mittels der φ-Werte erfolgen. Aus äußeren Gründen der besseren Vergleichbarkeit seien zunächst die auf den F-Werten fußenden Ergebnisse gebracht.

Diskussion der Ergebnisse

Interessant ist, daß der φ-Wert von normaler Azetatseide den theoretischen Betrag fast erreicht.

Was die m- und Q-Werte anlangt, so sind die Ergebnisse im wesentlichen die gleichen, ob man nun von den F-Werten oder von den φ-Werten ausgeht.

Tabelle 1 Auswertung der Messergebnisse

a) Auswertung der F-Werte

Material	Variation von P mittels	F_∞	P_w	m_0	m_∞	$m_{0\infty}$	Q_0	Q_∞	$Q_{0\infty}$
normale Azetatseide	Herstellung	1,64	96	—	193	—	—	0,52	—
„ „	UV-Licht	15,8	281	562	—	35	0,18	—	2,8
Azetatstreckseide	UV-Licht	9,3	133	266	—	77	0,38	—	1,3

b) Auswertung der φ-Werte

Material	Variation von P mittels	φ_∞	P_w	m_0	m_∞	$m_{0\infty}$	Q_0	Q_∞	$Q_{0\infty}$
normale Azetatseide	UV-Licht	20,9	281	562	—	35	0,18	—	2,8
Azetatstreckseide	UV-Licht	10,8	148	296	—	75	0,34	—	1,3
Polyamidfaden	UV-Licht	31,6	62	124	—	37	0,81	—	2,7
PC-Faden	UV-Licht	58,2	1190	2380	—	65	0,042	—	1,55

*) Anm. bei der Korrektur: Eine Nachprüfung ergab inzwischen, daß die Bestimmung des Polymerisationsgrades in Dioxan um den Faktor 1,32 höhere Werte liefert als in Azeton; die hieraus sich ergebenden Änderungen sind für unsere Überlegungen ohne Bedeutung; die Unterschiede im Verhalten von PC und den anderen Fasern werden sogar noch etwas klarer; die sich ergebenden neuen Werte sind bei Zugrundelegung der φ-Werte: $P_0 = 871$, φ_∞ unverändert, $P_w = 1570$, $m_0 = 3140$, $m_{0\infty} = 84$, $Q_0 = 0{,}032$, $Q_{0\infty} = 1{,}19$, berechneter Hohlraum 1,2%.

Was die Vermehrung der Kristallitbrücken beim Übergang von gewöhnlicher (trockengesponnener) Azetatseide zur Azetatstreckseide angeht, so kann man sich vorstellen, daß beim Streckprozeß, der sich ja in den zäheren Randschichten der sich bildenden Faser abspielt, teilweise ein Verziehen der Kristallite stattfindet. Im einfachsten Fall erfolgt also die Bildung zweier dünnerer Bündel von Kettenmolekülen aus einem ursprünglich dickeren, wobei die Verbindung noch durch ein Brückenmolekül, also eine Kristallitbrücke, aufrecht erhalten wird.

Von besonderem Interesse sind die sehr hohen Werte des Kristallitbrückenanteils bei Polyamidfaser, sowie die extrem niedrigen Werte bei den Fasern aus nachchloriertem Polyvinylchlorid. Diese Ergebnisse sind sehr plausibel, wenn man an die hohe elastische Dehnung der Polyamidfäden und andererseits an das vorwiegend plastische Verhalten der betreffenden PC-Fäden denkt.

Über die Bedeutung des Zuwachses $Q_{0\infty} - O_0$ ist schon im theoretischen Teil gesprochen worden. Sieht man diesen Zuwachs als ein Maß für die ungenützten Hohlräume der Fasern an, so erhält man für die einzelnen Fasern folgende Werte:

Faserart	Berechneter Hohlraum in %
normale Azetatseide	2,6
Azetatstreckseide	1,0
Polyamidfaden	1,9.
PC-Faden	1,5

Bemerkenswert ist die Abnahme des berechneten Hohlraums bei Azetatseide mit zunehmender Verstreckung.

Auf die gegenüber normaler Azetatseide stark erniedrigten Werte von φ_∞ bei Azetatstreckseide ist schon im theoretischen Teil hingewiesen und die Deutung dieses Befundes besprochen worden.

Die in Gleichung (9) bzw. (10) postulierte Beziehung zwischen Q_∞, Q_0 und P_0 läßt sich an der ersten und zweiten Zeile der Tabelle 1a prüfen. Es beträgt für normale Azetatseide:

$$Q_\infty - Q_0 = \frac{100}{m_\infty} - \frac{100}{m_0} = 0{,}34,$$

während

$$\frac{100}{P_0} = \frac{100}{203} = 0{,}49$$

ist. Die Übereinstimmung ist, wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt, ausreichend.

Was die unmittelbare praktische Bedeutung der Größe Q anlangt, so scheint sie der Hämmerbeständigkeit bzw. Schlagfestigkeit der Faser parallel zu gehen; d. h. der Anzahl Hammerschläge, die (bei sehr geringer Vorspannung) zum Bruch der Faser führen. Diese Größe ist z. B. praktisch wichtig zur Beurteilung der Eignung einer Faser bzw. eines Gewebes für Schreibmaschinenbänder. Ein derartiger Zusammenhang ist übrigens einleuchtend: Ebenso wie bei der Belichtung erfolgt vermutlich auch bei plötzlicher Energiezufuhr durch Schlag eine gefährliche Energieanhäufung bzw. Stauung auf den Brückenmolekülen, die u. U. deren Zerreißung herbeiführt.

Der Verfasser glaubt im vorstehenden gezeigt zu haben, wie man durch eine sorgfältige mathematische Zergliederung des photochemischen Abbaues der Kunstfaser zu einer ganzen Reihe von Aussagen über die Vorgänge im molekularen Bereich kommen kann. Es wurde errechnet der Prozentsatz Kristallitbrücken, der unsichtbare Hohlraum zwischen den Kristalliten, die Länge des in den Kristalliten verankerten Anteils der Brückenmoleküle, eine Faltung bzw. Knickung der Makromoleküle in gewissen Streckseiden wahrscheinlich gemacht. Diese Schlüsse und Berechnungen konnten nur erfolgen auf Grund einer ganz bestimmten Deutung der Konstanten m des photochemischen Abbaues. Die Berechtigung zu dieser Deutung dürfte sich aus der Übereinstimmung der errechneten Ergebnisse mit der Erfahrung ergeben: außer der Gültigkeit des abgeleiteten Gesetzes des photochemischen Abbaues ist hinzuweisen auf die mit der Erfahrung — soweit bis jetzt geprüft worden ist — übereinstimmende Größe des Hohlraums zwischen den Kristalliten, auf die Übereinstimmung zwischen $\varphi_{\infty 2}$ und der aus der Festigkeit der Hauptvalenzketten folgenden Höchstreißfestigkeit einer Faser, sowie die Übereinstimmung zwischen $Q_\infty - Q_0$ und $\frac{100}{P_0}$. Auch die gefundene Antibasie zwischen Q-Wert und Plastizität ist ein nicht unwichtiges Argument. Gleichwohl ist die Zahl der Faserarten, an welchen man die Berechnungen des Verfassers noch überprüfen kann, noch sehr groß. Vor allem sind noch zu untersuchen die verschiedenen Fasern aus regenerierter Zellulose, eine Untersuchung, welche vom Verfasser bereits aufgenommen worden ist. Ebenso wichtig sind Untersuchungen an neuen Kunstfasern, sobald jeweils eine einwandfreie Bestimmung des Polymerisationsgrades des betreffenden neuen Kunst-

stoffes möglich ist. Ebenso wichtig ist aber auch ein einwandfrei arbeitendes Spinnverfahren, welches gestattet, Material verschiedenen Polymerisationsgrades in einigermaßen vergleichbarer Weise zu Kunstfasern zu verspinnen, sofern man Wert darauf legt, die rechnerischen Möglichkeiten voll auszuschöpfen.

Zusammenfassung

Die in der Kolloidzeitschrift Band **112**, 80 (1949) theoretisch entwickelte Methode des Verfassers zur Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Fasern wird experimentell auf Fasern aus Zelluloseazetat, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt sind, angewendet, ferner auf Polyamidfasern und Fasern aus nachchloriertem Polyvinylchlorid. Die geforderte Beziehung zwischen Reißfestigkeit φ und Polymerisationsgrad P wird sowohl beim Abbau durch Licht wie bei Fasern, die aus Rohstoff verschiedenen Polymerisationsgrades hergestellt sind, bestätigt gefunden. Es lassen sich Schlüsse ziehen auf den in den Fasern zwischen den Kristalliten befindlichen unsichtbaren Hohlraum sowie auf die Tiefe, bis zu welcher die Brückenmoleküle in den Kristalliten verankert sind; ferner wird eine Faltung (Knickung) der Makromoleküle bei gewissen Streckseiden wahrscheinlich gemacht.

Der Verfasser spricht Frl. E. Boos für die Durchführung der Untersuchung besten Dank aus.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Dehnungsversuche an Serien von Einzelfasern unter besonderer Berücksichtigung des Titers*)

Von F. H. Müller, Marburg/Lahn

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juni 1949)

Mit der in der ersten Arbeit dieser Serie[1]) beschriebenen Apparatur wurden Reihenuntersuchungen von Spannungs-Dehnungsdiagrammen an Einzelfasern bei gleichzeitiger Messung des Titers vorgenommen. So ergab sich neben einer Prüfung der experimentellen Methodik auf seine Brauchbarkeit zugleich die Grundlage für spätere Untersuchungen.

Als Untersuchungsmaterial dienten 1. die im Trichterspinnverfahren gewonnene Schwarza-W1 (Telusa). 2. die Müller-Bad-Faser Zehlendorf F (mit Formaldehyd naßfest gemacht) und — zum Vergleich mit einer Naturfaser auf der Basis Zellulose — 3. ägyptische Baumwolle (besonders langfasrig). Als Eiweißfaser wurde neben 4. Schafwolle AA (natürliche Faser) 5. eine mit Schwefel gehärtete Kasein-Faser (Tiolan) gemessen. Bei vollsynthetischen Fasern fiel die Wahl auf 6. PC (Polyvinylchlorid), 7. Perlon in verstrecktem und unverstrecktem Zustand (Polyurethan), ergänzt durch eine beim Schmelzen von einem Stück Nylon selbstgezogene Faser. Schließlich wurde noch 8. eine Polyvinylalkoholfaser (PV) durchgemessen, die aus wässriger Lösung in Methanol versponnen wurde[2]).

Die Diagramme sind im Gegensatz zu denen der Arbeit 1 dieser Reihe auf absolute Werte umgerechnet: Die Abszisse ist ausgedrückt in g/cm², die Ordinate ist ausgedrückt als relative Verlängerung $\Delta l/l$, angegeben in Prozent. Zum Ablesen der wahren Spannungswerte wurde in einigen Diagrammen, insbesonders für die höheren Verstreckungen, das krummlinige Koordinatennetz[1]) eingezeichnet[3]).

Die Ergebnisse sind in den Diagrammen derart aufgetragen, daß die Kurven gemäß den Durchmessern der betreffenden Einzelfasern numeriert wurden. Die dickste Faser erhielt jeweils die niedrigste Nummer. Da für die Messungen kein klimatisierter Raum zur Verfügung stand, konnten sie wiederum nicht bei exakt definierter konstanter relativer Feuchtigkeit durchgeführt werden. Diese Tatsache erschwert den Ver-

*) Mechanische Messungen an Einzelfasern III.

[1]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **112**, 84 (1949).

[2]) Da der Sinn dieser und der folgenden Untersuchungen nicht in einer relativen Würdigung verschiedenster Fabrikate bestand, sondern die prinzipiellen Unterschiede im Verhalten verschiedener und verschieden hergestellter Faserarten zueinander interessierten, und dabei zugleich andersartige, als die in der Textiltechnik genormten Prüfmethoden ausprobiert werden sollten, ergab sich seinerzeit die obige Auswahl von Fasern, die also notgedrungen beschränkt bleiben mußte.

[3]) Zur Umrechnung: Reißlänge in km $= \varrho \frac{\text{kg}}{\text{mm}}$
1 g/Den = 9 ϱ kg/mm²; 1 Den entspricht $\frac{1}{9 \cdot \varrho \cdot 10^5} \cdot$ mm²
(ϱ = Dichte in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)

gleich mit Literaturwerten und gab vor allem bei Wolle zu gewissen Komplikationen Anlaß. Insgesamt gesehen werden jedoch die wesentlichsten hier gezogenen Folgerungen kaum berührt, überhaupt nicht, so weit es sich um die wenig hygroskopischen Fasern handelt.

Sämtliche Messungen wurden wieder wesentlich langsamer, als dies den in der Prüfnorm vorgeschriebenen Dehnungsgeschwindigkeiten entspricht, durchgeführt[4]).

Fast jede Faserart hat einen besonderen für sie charakteristischen Typ[5]) des Dehnungs-Spannungsdiagrammes. Dieser Typ tritt bei allen späteren Messungen wieder regelmäßig auf.

Die Schwarza-W1 zeigt im allgemeinen eine S-Form (Abb. 1a—c), wenngleich die anfängliche Steigung wesentlich geringer ausgeprägt ist als bei Wolle. Sie unterscheidet sich damit von der in der 1. Arbeit untersuchten Lanusa[8])[1]), die an sich zum gleichen Typ gehört. Ein wesentlicher Teil dieser Anfangsdehnung mag jedoch ebenso wie bei der Schafwolle (Abb. 4) auf die zu Beginn der Verformung stattfindende Entkräuselung zurückzuführen sein. Der Dehnungsast (der Endverlauf der Kurven vor dem Bruch) ist weit weniger stark ausgeprägt als bei Wolle. Die Zehlendorf-Faser (Abb. 2) zeigt ebenfalls anfänglich eine erhöhte Dehnung. Der Dehnungsast liegt jedoch hier viel flacher und verläuft fast linear. Baumwolle (Abb. 3) zeigt wiederum eine anfänglich erhöhte Dehnung, reißt jedoch ohne Andeutung von Fließen. Die Eiweißfaser Tiolan (Abb. 5) ähnelt in ihrem Verhalten schon sehr stark den vollsynthetischen Fasern, z. B. der PC-Faser (Abb. 6). Beide ergeben zunächst (bei der Tiolan jedoch nach einer anfänglichen geringen Dehnung) einen fast horizontalen Verlauf, der bei einer gewissen Spannung plötzlich steil nach oben biegt, um später wieder flacher zu werden. Es tritt also mit dem Fließen schließlich eine erhöhte Festigung ein. Die in der 1. Arbeit[1]) gezeigten PC-Diagramme ähneln dem Tiolan-Verlauf noch stärker als die erneut gemessenen. Es mag hier schon erwähnt werden, daß auch die „Einhüllende" bei den späteren Versuchen mit zwischengeschalteten Entlastungen und die Versuche mit Temperaturvariation den doppelten Knick, d. h. die zunehmende Ver-

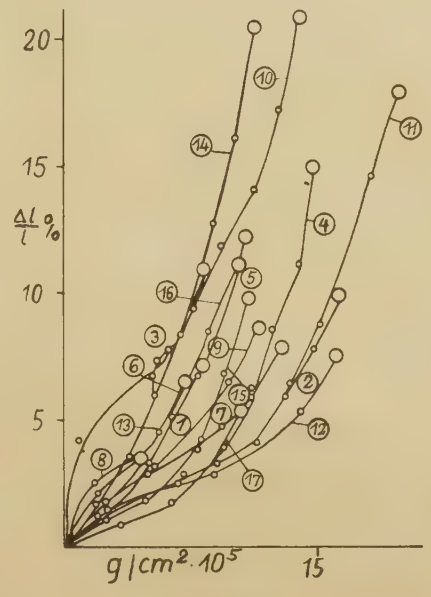


Abb. 1a

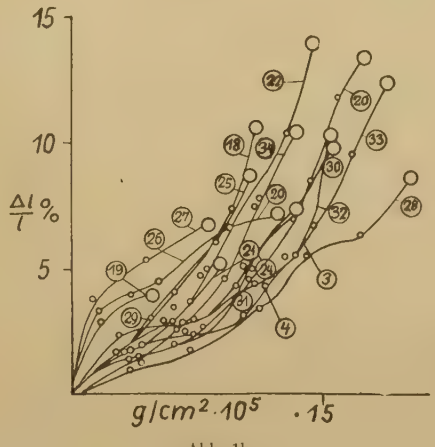


Abb. 1b

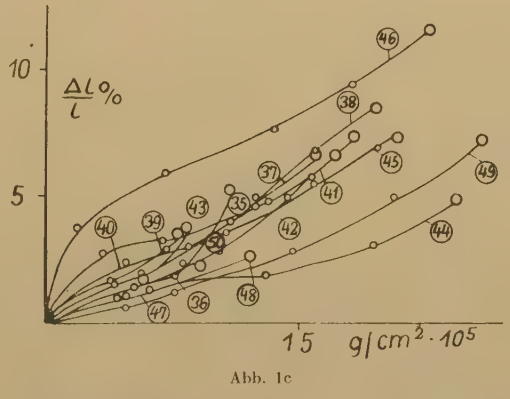


Abb. 1c

Abb. 1 Dehnungs-Spannungsdiagramme an Schwarza-W1. Einspannlänge 20 mm, Zimmertemperatur: normale Feuchtigkeit. Geordnet nach dem Faserquerschnitt a) die dickeren, b) die mittleren, c) die dünnsten Fasern

[4]) Anstiegsgeschwindigkeit der Faserbelastung statt 10 g/Den pro min. 0,1 g/Den pro min.

[5]) — für die eine oder andere Faserart natürlich schon bekannter —

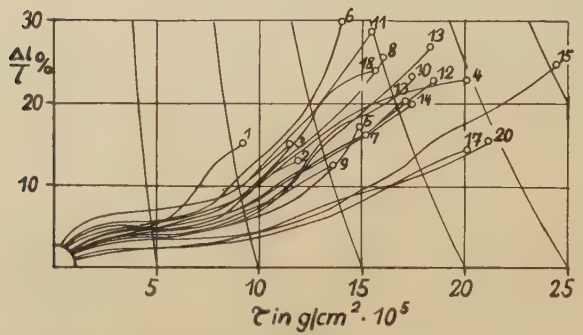


Abb. 2 Dehnungs-Spannungsdiagramme an Zehlendorf-F-Faser, Einspannlänge 10 mm, sonst Bedingungen wie 1

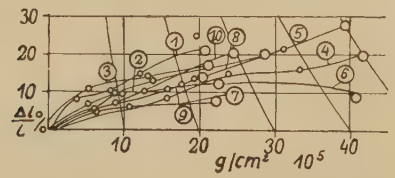


Abb. 3 Dehnungs-Spannungsdiagramme an ägyptischer Baumwolle (langfaserig), Einspannlänge 5 mm, sonst wie 1

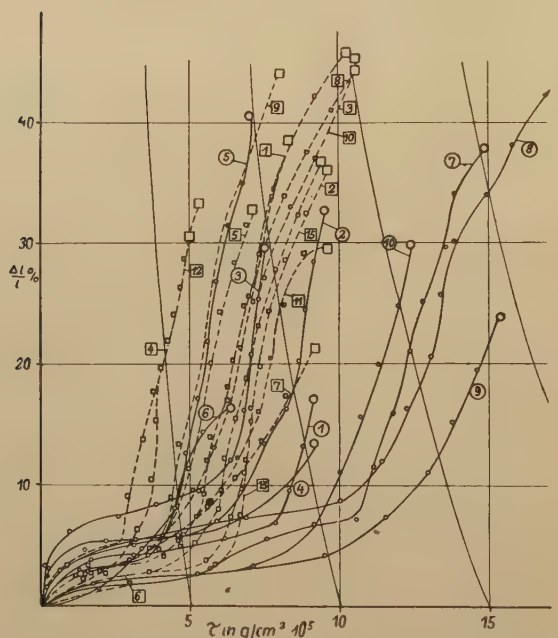


Abb. 4 Dehnungs-Spannungsdiagramme an Schafwolle AA, Einspannlänge 20 mm. Die beiden Gruppen unterscheiden sich durch verschiedene Feuchtigkeiten

festigung beim Fließen für PC deutlich erkennen lassen[6]). Die Polyvinylalkohol-Faser (Abb. 7) verläuft anders. Abgesehen davon, daß auch bei ihr die anfänglich erhöhte Dehnung fehlt, ergeben sich gleichsam zwei Fließgrenzen: eine erste, der ein lineares Stück folgt, und auf die sich eine zweite aufsetzt, von der ab das Fließen weiter erleichtert wird, von der ab also die Kurven noch steiler jedoch noch nicht senkrecht verlaufen. Auch dies konnte bei den späteren Versuchen über die Temperaturabhängigkeit wiedergefunden werden, wobei sich die charakteristischen Knickpunkte mit steigender Temperatur nach niedrigeren Spannungswerten verschieben und unschärfer werden. Dasselbe gilt hinsichtlich der Temperaturvariation für die PC-Faser[7]).

Die Tatsache, daß die Polyvinylalkohol-Faser ohne die anfänglich erhöhte Dehnung beginnt, legt den Schluß nahe, daß diese Anfangsdehnungen wohl allgemein weitestgehend auf Entkräuselungseffekte geschoben werden müssen. Die untersuchte Polyvinylalkohol-Faser war eine sehr glatte Faser. In die gleiche Richtung weisen die in der 1. Arbeit gezeigten La-

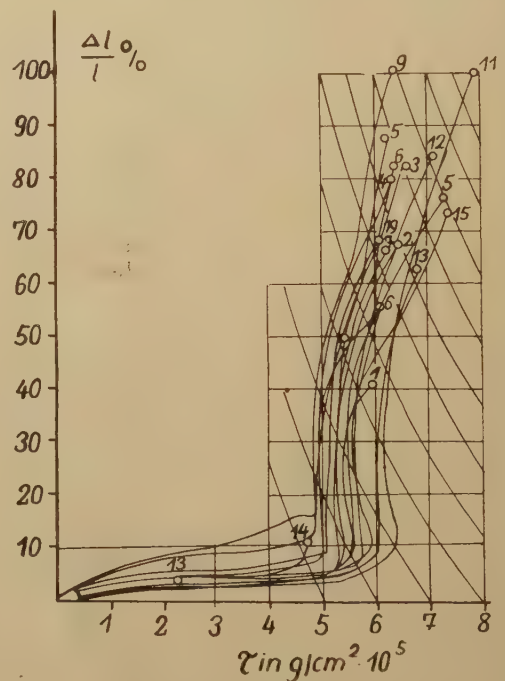


Abb. 5 Dehnungs-Spannungsdiagramme an Tiolan, Einspannlänge 10 mm, sonst wie 1

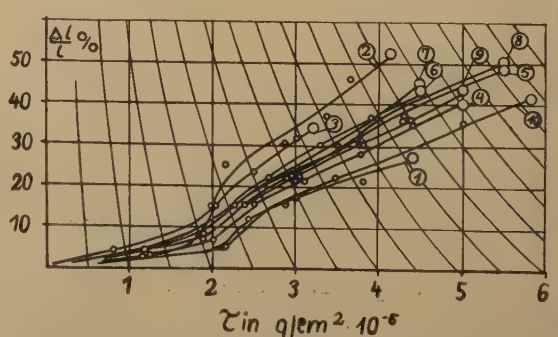


Abb. 6 Dehnungs-Spannungsdiagramme an Polyvinylchlorid, Einspannlänge 20 mm

[6]) Siehe die 5. und 6. Arbeit dieser Serie, demnächst in dieser Zeitschrift.

[7]) 6. Arbeit.

nusa-Diagramme, da die Lanusa[8]) ebenfalls ein sehr glatter Fasertyp ist. Bei den Perlondiagrammen (Abb. 8) sind keine auffallenden Sonderheiten zu bemerken, wenn man berücksichtigt, daß die ungestreckte Faser erwartungsgemäß eine sehr hohe Dehnung besitzt, die verstreckte eine wesentlich kleinere. Hier findet sich allerdings bei der verstreckten Faser auch die Anfangskrümmung, die sich in diesem Ausmaß nur schwer als reine Entkräuselung deuten läßt. Sie entspricht einer Verfestigung, was man leicht versteht, wenn man sich das Diagramm der verstreckten Faser in passender Weise auf das der noch nicht verstreckten aufgesetzt denkt[7]). Von diesem Gesichtspunkt muß man es ja tatsächlich auch betrachten[7a]). In Abb. 9 sind sämtliche Diagrammtypen nochmals zusammengestellt. Man beachte hierbei die Auswirkung der Entzerrung auf wahre Spannungen auf den jeweiligen Kurventypus[7b]).

Jedes der die Meßresultate wiedergebenden Kurvenblätter zeigt eine Vielzahl mehr oder weniger streuender Kurven. Besonders stark ausgeprägt sind diese Streuungen bei der Schwarza-W1. Dieser Fasertyp ist für seinen hohen Ungleichmäßigkeitsgrad bekannt, die Titerschwankungen sind besonders groß. Aus diesem Grunde wurde auch hier die größte Zahl Einzeldiagramme, insgesamt 50, aufgenommen. Bei den vollsynthetischen Fasern, außer bei der Perlon, sind die Schwankungen wesentlich geringer. Aber auch schon bei Tiolan und Zehlendorf F ist der Gleichmäßigkeitsgrad sehr viel höher.

Betrachtet man die Diagramme im Einzelnen, so ergibt sich aus der Numerierung, daß eine gewisse mittlere Ordnung herrscht, und zwar in dem Sinne, daß die dickeren Fasern die stärkere Dehnung und die geringere Reißfestigkeit, die dünneren Fasern eine geringere Dehnung und eine höhere Reißfestigkeit zeigen. Dies erwies sich in fast allen untersuchten Fällen als

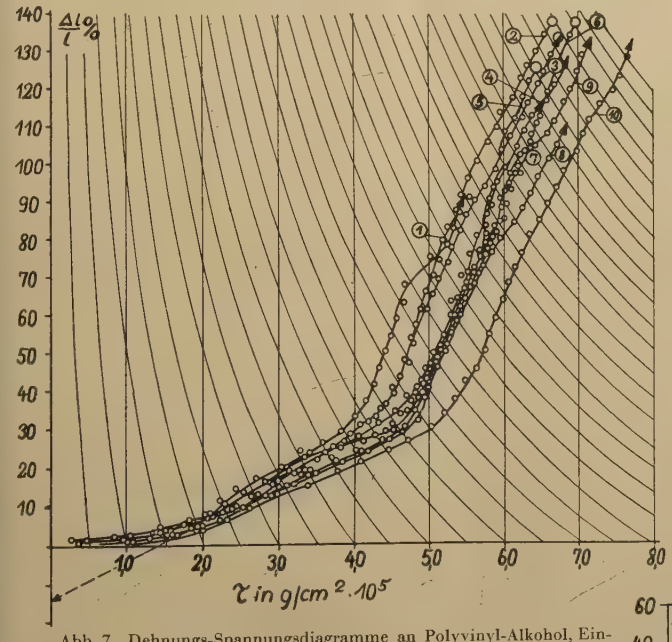


Abb. 7 Dehnungs-Spannungsdiagramme an Polyvinyl-Alkohol, Einspannlänge 20 mm. (Extrapolation auf „Vorreckung" gestrichelt angedeutet)

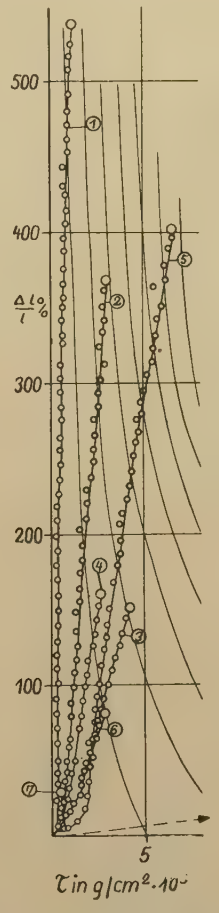


Abb. 8a

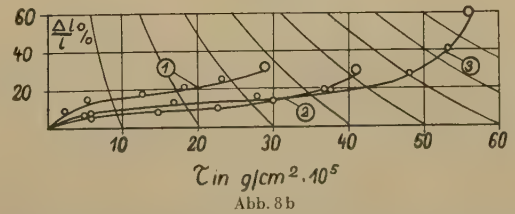


Abb. 8b

Abb. 8 Dehnungs-Spannungsdiagramme an Perlon, Einspannlänge a) unverstreckt 10 mm, b) verstreckt 5 mm

[7]) s. 6. Arbeit dieser Serie demnächst.

[7a]) Die selbstgesponnenen Nylonfasern ergaben keine wesentlichen neuen Gesichtspunkte.

[7b]) J. M. Preston (s. Anm. 20). Abb. 7 S. 207 zum Vergleich

[8]) Lanusa ist ein ähnlicher Fasertyp wie Schwarza-W 1.

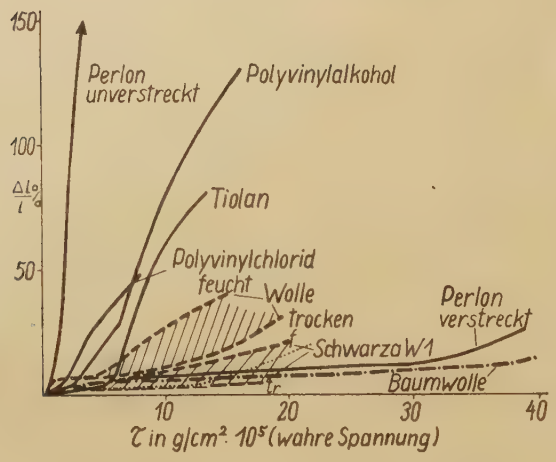


Abb. 9 Diagrammtypen, entzerrt auf wahre Spannungswerte

gültig. Besonders deutlich wird es bei der Schwarza-W1, wenn man die Diagramme gruppenweise zusammenfaßt (Abb. 1a—c): etwa 1—17, 18—31 und 32—50. Aber auch bei der Zehlendorf-F-Faser, und etwas weniger deutlich bei der Tiolan-Faser, ist diese Ordnung zu erkennen. Die Polyvinyl-Alkohol-Faser zeigt sie sehr schön, die PC-Faser weniger klar, die Perlon-Faser einigermaßen und die Wollfaser in gewisser Andeutung. Bei letzterer wird besonders die Tatsache, daß keine Klimatisierung vorhanden war, die Verhältnisse verwischt haben. Bei der Baumwolle dürfte eine Abhängigkeit vom Titer — schon infolge der geringen Versuchszahl — kaum zu erkennen sein.

In der beigegebenen Tabelle I ist versucht worden, diese Abhängigkeit für Schwarza-W1 nochmals quantitativ zu fassen. Da leider die Protokolle nicht mehr bestehen, war es nicht möglich, die bekannten funktionalen Zusammenhänge[9]) zwischen Querschnitt, maximaler Dehnung und Reißfestigkeit zu verifizieren.

Tabelle I
Schwarza W 1

Nr.	Dehnung %	Reißfestigkeit kg/mm² bezogen auf Anfangsquerschnitt
1—17	11 %	11,6
18—31	9,2%	13,2
32—50	5,5%	15,5

Man wird sich fragen, wie diese Titerabhängigkeit der Diagramme, insbesondere für die Schwarza-W1 erklärt werden kann: Beim Spinnprozeß werden die einzelnen Fasern verschieden stark verstreckt. Die Bohrungen der Spinndüse besitzen sämtlich gleichen Durchmesser. Wenn aber die austretende Menge aus der einen oder anderen Düse, etwa durch eine gewisse Verstopfung, die bei einer Ungleichmäßigkeit der Spinnlösung[10]) stattfinden kann, geringer ist, dann tritt für diese spezielle Einzelfaser eine stärkere Verstreckung ein. Gleichzeitig wird diese Faser dünner. Man kann also bei dünnen Fasern mit einem höheren mittleren Verstreckungsgrad rechnen. Es ist eine bekannte Erfahrung, daß beim Spinnen hochverstreckte Fasern die kleinere maximale Dehnung und die höhere Reißfestigkeit besitzen und umgekehrt[11]).

Reißfestigkeit[12]) und Dehnung hängen mit der mittleren Orientierung der Makromoleküle und der kristallinen Bereiche zusammen. Jede Dehnung muß den mittleren Orientierungsgrad vergrößern. Es sollte dabei jedoch gleichgültig sein, ob diese Dehnung während des Spinnprozesses oder nachträglich, bei der Aufnahme des Spannungs-Dehnungsdiagramms, erfolgt. Tatsächlich bestätigt sich dies aus den hier mitgeteilten Versuchen für die vollsynthetischen Fasern ziemlich weitgehend. Auch bei der Tiolan-Faser scheint es der Fall zu sein. Die Spannungs-Dehnungsdiagramme bei den beiden verschiedengesponnenen Zellulose-Regeneratfasern dagegen sind so typisch unterschiedlich in ihrem Verlauf (Abb. 10), daß man folgern muß: die Wirkung einer Verstreckung während

[9]) E. Franz, „Die Chemie" **56**, 11 (1943); H. Böhringer, Forschungsber. des Zellwolle- und Kunstseideringes **1**, 87 (1941).

[10]) Weil für die Schwarza-W 1 ein hoher Polimerisationsgrad angestrebt wurde, ist die Gefahr einer Ungleichmäßigkeit der Xanthogenatlösung besonders groß und kaum vermeidbar.

[11]) Siehe Anm. 9. Als eine Art verstärkender Effekt kommt hinzu, daß die dünnen Fasern schneller durchkoagulieren als die dickeren. Damit haben die dünnen weniger Zeit zum Relaxieren der bei der Spinnverstreckung entstehenden Ordnung. Vergl. auch [13]).

Die Vorgänge sind in gewisser Hinsicht analog zu denen bei der Styroflexherstellung: wird dasselbe Polystyrol bei hohen Temperaturen gereckt, dann ist für die gleiche Verstreckung der schließlich erreichte, eingefrorene Ordnungszustand der Fadenmoleküle geringer, als bei tieferen Temperaturen, weil auch da, infolge der stärkeren Beweglichkeit der Ketten bei hohen Temperaturen, die Abnahme der Ordnung durch Relaxation größer ist. F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941). Der Vorgang ist tatsächlich noch komplexerer Natur (Rolle der scheinbaren Maschenweite).

[12]) Neben der in [11]) zitierten Arbeit, insbesondere S. 164, siehe vor allem die Arbeiten von P. H. Hermans und seinen Mitarbeitern, z. B. P. H. Hermans: Contribution to Fibre Science, The Physics of Cellulose Fibres (Amsterdam 1946).

des Spinnprozesses ist von der beim Dehnungsversuch durchaus verschieden. Diese Folgerung steht mit den Schlüssen von W. Kast und anderen Autoren[13]) in gutem Einklang:

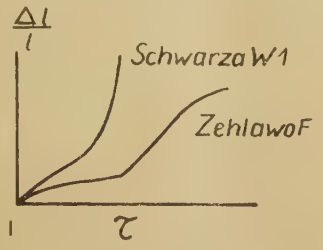


Abb. 10 Typ Schwarza-W1 und Zehlawo F schematisch (entzerrt)

Während der beim Spinnprozeß stattfindenden Koagulation entstehen die blättchenförmigen Zellulose-Kristallite. Je nach zeitlichem Einsatz der Verstreckung im Vergleich zur Koagulation können sich diese Kristallite eben noch besser oder schon weniger gut orientieren. Ist die Faser durchkoaguliert, so liegt ihre Raumrichtungsverteilung fest. Wenn nun in diesem Zustand verstreckt wird, dann wird ein Teil der Kristallite sich in seiner Blättchenebene drehen müssen, um mit der Längsrichtung parallel der Faserachse zu liegen zu kommen, während ein anderer Teil um die Blättchenebene selbst gekippt werden muß. Hierbei tritt eine erhebliche „Verkeilung" auf und das bedeutet, daß im einmal koagulierten Zustand die Kristallite sich längst nicht so weitgehend mit ihrer Hauptachse parallel zur Faserrichtung stellen können als im erst teilweise kristallisierten Zustande. Es wird also sehr darauf ankommen, in welchem Koagulationsgebiet die wesentliche Verstrekkung vorgenommen wird. Als 2. Faktor spielt jedoch die Geschwindigkeit der Koagulation eine wesentliche Rolle. Erst im durchkoagulierten Zustand liegen die Celluloseketten und Kristallite relativ zueinander fest. Im teilweise koagulierten Zustand werden mechanische Spannungen relaxieren, d. h. die mittlere Orientierung hat die Tendenz abzunehmen. Verbleibt eine Faser längere Zeit in diesem Zustand, wie etwa die langsam koagulierende Schwarza-Faser, so wird durch Relaxation bei gleicher Gesamtverstreckung die endgültig erreichte mittlere Orientierung geringer sein. Bei der Müller-Bad-Faser werden zumindestens die äußeren Bereiche rasch in ihrer hohen Orientierung festgelegt[14])[15]).

Betrachten wir nun die langsame Koagulation bei der Schwarza-W1 und die rasche Koagulation bei der Zehlendorf-Faser als zwei extreme Fälle, dann sehen die erreichten Ordnungszustände der beiden Zellulosefasertypen folgendermaßen aus:

Die Schwarza-W1 weist einen mittleren Ordnungszustand auf, bei dem die Blätt-

[13]) W. Kast, Kolloid-Z. **111**, 1, 6 (1948), auch V. Elsässer, Kolloid-Z. **111**, 174 (1948), **112**, 120 (1949), **113**, 37 (1949).

[14]) Hierzu auch F. H. Müller, Phys. Z. **42**, 123 (1941).

[15]) Zwischen den beiden Zellulosefaser-Typen bestehen also folgende Unterschiede: Bei der Koagulation bilden sich Kristallitkeime, d. h. an gewissen Stellen beginnen die Celluloseketten sich auf bestimmten Teilstrecken zu parallelisieren, um schließlich in regelrechte Gitterordnung einzuschnappen. Diese Kristallitkeime haben blättchenförmige Gestalt. Sie sind zunächst noch durch erhebliche amorphe Gebiete und durch Lösungsmittel verbunden, wobei in diesen amorphen Gebieten jedoch schon eine gewisse Vorordnung herrscht. Die Ketten werden nämlich zwischen den Kristallitkeimen bevorzugt in der Verbindungslinie verlaufen. Erfolgt gleichzeitig eine äußere Streckung, so wird nun auch die gesamt-Raumrichtungsverteilung der monomeren Reste der amorphen Gebiete bevorzugt die Richtung der äußeren Streckungsachse besitzen. Das Ganze ist also auch im amorphen Teil keineswegs als ungeordnet anzusehen, sondern als ein Zustand einer ziemlich komplizierten „geordneten Unordnung". Der Vorgang der Verstreckung wird verschieden verlaufen, je nachdem, wie weit die Kristallisation vorgeschritten ist. Sind die Keime noch klein und die amorphen Gebiete und der Lösungsmittelanteil noch groß, so wird ein durch eine Verstreckung verursachter Orientierungsmechanismus weitgehend nach dem Schema der freischwebenden Mizellen von Kratky vor sich gehen. Bei weiter forgeschrittener Koagulation gilt dagegen mehr das Bild der verhängten Mizellen, bei der der eine oder andere Kristallit sich wegen der „Verhängung" durch die amorphen Kettengebiete nicht völlig ausrichten kann.

Es ist also nicht gleichgültig, in welchem Koagulationsstadium die wesentliche Verstreckung beim Spinnprozeß stattfindet. Es gibt ein Optimum für die erreichte mittlere Orientierung. Im unkoagulierten Zustand wirkt die Wärmebewegung der Ketten der Ordnungstendenz noch stark entgegen. Man erreicht Orientierungen, so wie sie bei der Strömungsdoppelbrechung entstehen. Bei kleinen Kristallitkeimen werden diese noch innerhalb dieser Orientierung mit ausgerichtet. Bei einer mittleren „Verhängung" der Mizellen wirkt sich die Streckung besonders stark aus, weil einerseits sich die Keime noch nicht gegeneinander sperren, andererseits sie Vernetzungspunkte darstellen, die zu einem stärkeren Überwiegen der orientierenden Tendenz im Vergleich zur Wärmebewegung führen. Bei zu weitgehender Koagulation wird das Netz zu engmaschig. Es erfordert zu große Kräfte für gleiche Dehnung. (Siehe auch die zu diesen Überlegungen ausgezeichnet passenden experimentell bei dem Kupferstreckspinnverfahren gewonnenen Ergebnisse von Elsaesser l. c.).

chenachsen der Kristallite über die ganze Faser ziemlich gleichmäßig im Mittel orientiert sind, jedoch in ihren Ebenen zur Faserachse nach statistisch gestellt. Die Zehlendorf-Faser wird eine Überstruktur zeigen, bei der die Blättchenebenen viel stärker zur Faserachse parallelisiert sind als die Blättchen-Achsenrichtungen. Das gilt vor allem für die äußere Haut, weniger stark für das Innere dieser letzten Faser[16]).

Wenn man nun diese Fasern im fertig koagulierten Zustand einer Dehnung unterwirft, so müssen sie sich zwangsläufig verschieden verhalten. Bei der SchwarzaW1 müssen sich die Blättchenebenen nicht nur um ihre Ebene selbst drehen, was offensichtlich leichter möglich ist, sondern auch um eine durch die Blättchenebene laufende — zur Faserrichtung senkrechte — Achse kippen. Sie müssen sich aufrichten. Dabei kommt es zu Verkeilungen mit den amorphen Anteilen, die nicht ohne weiteres ausweichen, weggedrückt werden können. Die fortschreitende Dehnung wird also mit steigender Spannung verbunden sein und erst bei ziemlich hohen Spannungsbeträgen, bzw. dem Erreichen einer gewissen Dehnung wird die weitere Verformung sich etwas erleichtern. (Abbiegen der Kurven nach oben). Die Zehlendorf-Faser dagegen zeigt ein ausgesprochenes Fließen: Im Anfang vor allem müssen sich die Blättchen im wesentlichen nur um ihre Ebene drehen. Bald aber erfolgt eine Verfestigung, nämlich sobald die Blättchenachse in der äußeren Haut weitgehend in die Faserrichtung hineingedreht wird und dieser äußere Schlauch den inneren Kern zusammenzupressen beginnt. Sind alle Kristallitachsen parallel zur Faserachse ausgerichtet, dann tritt Verfestigung ein. Bei weiterer Steigerung der Spannung muß entweder ein gewisses Gleiten der blättchenförmigen Kristallite übereinander stattfinden, oder die äußere Haut reißt, so daß sich der tragende Querschnitt verringert. Auf jeden Fall gibt der Schlauch zunächst nach, und die Orientierung erfolgt nunmehr im wesentlichen im Kern, bei dem der Vorgang z. T. wieder dem Typ der Schwarza-W1 ähnelt, d. h. mit steigender Verstreckung sich vor dem Reißen erneut gewisse Verfestigungen zeigen. (Wieder mit einem leichten Abbiegen der Kurven nach oben)[17]).

Die Baumwolle besitzt eine komplizierte submikroskopische Struktur[18]), bei der die einzelnen Kristallite mit ihren amorphen Gebieten, kordelförmig gedreht, in Schichten übereinander sitzen. Eine solche Faser gestattet ein leichteres Gleiten und Aufdrillen, so daß die gegenüber den beiden bisher besprochenen Regeneratfasern größeren Dehnungen zu verstehen sind. Verfestigungserscheinungen sind nur leicht angedeutet, weil im allgemeinen die Fasern früher reißen als derartigen Verfestigungen entsprechen würden. Sie sind ja bändchenförmig ausgebildet (schmaler ovaler Querschnitt), und es ist in den seltensten Fällen anzunehmen, daß diese Bändchen „unverdrillt" eingespannt sind, und die Verdrillungsstellen werden beim Ziehen so hoch beansprucht, daß an diesen Stellen längst vorher Zerstörung eintritt.

Bei der Wollfaser wird die erste leichte Verformbarkeit der Entkräuselung zugeschrieben. Von einer gewissen Spannung ab tritt ein Fließen auf, das sehr erhebliche Beträge annimmt, ehe der Bruch der Faser erfolgt. Die Erklärung hierfür wird im allgemeinen dadurch gegeben, daß die „Roste in den Kristalliten" sich aufstrecken sollen[19]). Man braucht also nicht auf ein Gleiten von Kristalliten zurückzugreifen. An makroskopischen Objekten (Haaren) sind diese Vorgänge durch Röntgendiagramme sichergestellt. Es liegt zunächst kein Grund vor, nach einer anderen Erklärung zu suchen. Die erhöhte Verfestigung gegen Ende der Verformung hängt mit dem Vorhandensein der Cystinbrücken zusammen, wie durch systematische

[16]) Durch die schnelle Koagulation wird sich nämlich die äußere Schicht sehr rasch verdichten und Reagenzen, wie Reaktionsprodukte können den Kern dann nur noch durch Diffusion erreichen, bzw. verlassen. Damit existiert für den inneren Kern eine längere Zeit, in der dort die Ketten in gewissem Maße relaxieren können. Die Tatsache einer solchen Haut wird schon immer angenommen und ist auch durch Färbungsversuche erwiesen. (S. auch Elsaesser, l. c.).

[17]) L. Hermanne, Text. Res. J. **19**, 61 (1949), gibt eine sehr anschauliche Analyse der Dehnungsvorgänge für regenerierte Zellulose, die den Vorgängen hier zu Grunde gelegt werden kann. In ihr wird jedoch der Unterschied zwischen den beiden Verspinnungsarten (langsam und rasch koagulierte Faser) in der hier im einzelnen vorgenommenen Diskussion noch nicht behandelt, sondern nur erst angedeutet.

[18]) Z. B. A. Frey-Wyssling: Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas (Berlin 1938). Ein in den Einzelheiten der Struktur besonders ausgebautes Modell: E. Franz, H. Correns u. H. Dolmetsch, Kolloid-Z. **106**, 174 (1944) und später.

[19]) Arbeiten von W. T. Astbury, Kolloid-Z. **83**, 130 (1938), s. auch E. Schiebold, Kolloid-Z. **96**, 296 (1941).

Entfernung der Brücken gezeigt werden konnte[20]).

Unsicherer wird es, wenn man das Verhalten der Tiolanfaser erklären will, die ja ein typisches Fließen um 50—100% von einer gewissen Fließgrenze ab zeigt. Es ist nicht unbedingt wahrscheinlich, daß auch bei der synthetischen Eiweißfaser die Kristallite zunächst in Mäanderform entstehen wie bei der Naturfaser. Der hohe amorphe Anteil gestattete keine röntgenologische Prüfung. Deutlicher aber auch als bei der Wollfaser tritt hier ein erneutes Abbiegen nach der Abszisse zu zutage, was auf eine Verfestigung hinweist. Von diesem Augenblick ab müssen die Querverbindungen zwischen den Ketten zerrissen werden, um weitere Dehnungen zu ermöglichen. Solche Querverbindungen sind beim Kochfestmachen der Eiweißfaser eingebaut worden. Wird das Netz bis an seine maximale Grenze gedehnt, so ist weitere Dehnung erst dann möglich, wenn es durch Aufreißen solcher Querverbindungen weitmaschiger gemacht wird. Man müßte diese Vorstellungen prüfen können, wenn man eine Reihe Tiolan-Fasern bis kurz vor dem Riß dehnt und dann deren Quellvermögen im Vergleich zur unbehandelten Faser bestimmt.

Die PC-Faser ähnelt in ihrem Habitus außerordentlich der Tiolan-Faser. Auch sie zeigt eine sehr geringe Dehnung bis zu einer bestimmten Spannung. Es folgt dann ein Bereich relativ leichten Fließens und ein weiterer sehr erheblicher Bereich, bei dem die Spannung wieder stärker mit der Dehnung ansteigt. Die inneren submikroskopischen Strukturen sollten also große Ähnlichkeit miteinander besitzen.

Vom Polyvinylchlorid ist bekannt, daß es die Erscheinung des Kaltfließens zeigt: Bei einer bestimmten angelegten Spannung beginnt sich die Faser an einer Stelle einzuschnüren. Die eingeschnürte Stelle zeigt erhöhte Festigkeit, so daß die Einschnürung längs der Faser fortschreitet und schließlich die ganze Faser „kalt verstreckt" ist[21]). Der eingeschnürte Teil zeigt im Röntgendiagramm eine hohe Ordnung, d. h. die Ketten springen dort weitgehend in ein Kristallgitter ein. Wenn alle Ketten orientiert sind, so kann weiteres Fließen nur durch Abgleiten der nun ziemlich parallelen, kaum noch durch amorphe Gebiete unterbrochenen Kristallite erfolgen. Die Klärung des Vorganges hängt also unmittelbar mit der Klärung der Kaltverstreckung zusammen. Auch kann die Analyse der Vorgänge erst dann weiter gedeihen, wenn man plastischen und elastischen Anteil der Verformung trennt[21a]).

Dem PC ganz analog verhält sich das ebenfalls kaltverstreckbare Perlon. Die noch unverstreckte Faser gestattet nach einer schwach angedeuteten Fließgrenze eine Dehnung um mehrere 100% und zeigt nach der fertigen Verstreckung erhöhte Verfestigungen in noch ausgeprägterem Maße. Zu genaueren Aussagen muß das Versuchsmaterial jedoch erheblich erweitert und ergänzt werden[22]).

Die Polyvinylalkoholfaser besitzt dagegen einen anderen Typ, einen Typ mit zwei Fließgrenzen. Bei einer gewissen Spannung, bis zu der offensichtlich rein elastische Verformbarkeit herrscht, folgt ein weiterer Bereich, innerhalb dessen das Fließen schon möglich ist. Bei noch höheren Zugspannungen tritt eine weitere Erleichterung des Fließens ein, erst später ergibt sich nochmals eine Andeutung erneuter Verfestigung. Aus diesem Kurvenverlauf müßte man schließen, daß es bei der vorliegenden Polyvinylalkoholfaser eine Kaltverstreckung erst bei hohen Spannungen gibt[23]). Die weitere Aufklärung dieses völlig anderen Charakters der Dehnungsdiagramme könnte durchaus zu überraschenden Einblicken in den Zusammenhang zwischen Verformungsmechanismus und chemischem Bau (hochmelekularem Assoziationstyp)[24]) führen.

Der Verlauf der Kurven beim Polyvinylalkohol erinnert im übrigen an den eines Dehnungsastes nach einer unterbrochenen „Verformung"[25]). Extrapoliert man das lineare Ende auf die Abszissenachse, so würde man auf eine „Vordehnung" — vorausgesetzt, daß bei ungedehnter Faser von vorn-

[20]) Beschrieben z. B. bei J. M. Preston, Fibre Science (Manchester 1949), S. 57.

[21]) Eine Bedingung für die Kaltverstreckung ist, daß der schon verstreckte Teil der Faser eine höhere Zugfestigkeit besitzt als der noch nicht verstreckte. Nur dann kann sich der eingeschnürte Teil stetig bei weiterer Dehnung vergrößern.

[21a]) s. hierzu: Arbeit VI, demnächst hier.

[22]) Siehe hierzu die Arbeiten von W. O. Baker, C. S. Fuller, z. B. Ind. Eng. Chem. **38**, 272 (1946).

[23]) Siehe [21]). Der Verlauf des Zug-Dehnungsdiagramms bei der PV-Faser gestattet nicht, daß diese Bedingung als sicher erfüllt betrachtet werden kann. Man beachte, daß manche Folgerungen, die man unbedenklich aus den nicht entzerrten Diagrammen zu ziehen geneigt wäre, aus den entzerrten (Abb. 9) weniger schlüssig erscheinen. Allerdings sind auch da bei Perlon und PC die Verfestigungsäste wesentlich deutlicher als z. B. bei Tiolan oder PV ausgeprägt.

[24]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **108**, 66 (1944).

[25]) Siehe Arbeit V dieser Reihe.

herein das Fließvermögen der ersten Fließstufe gilt — von ca. 20% erschließen[25a]). Tatsächlich wurde, was bei der ersten Aufnahme der Dehnungsdiagramme nicht bekannt war, diese Polyvinylalkoholfaser im Verhältnis 1:4 beim Spinnen verstreckt. Ein Vergleich dieser Verstreckung während des Spinnprozesses mit der Verstreckung im fertigen Zustand ist nicht ohne weiteres möglich, da beim Spinnen die Verstreckung gleichsam im hochgequollenen Zustand und zwar bei nicht definierter bzw. bekannter Quellung vor sich ging. Immerhin könnte man sagen, daß sich die bei der Herstellung der Faser erzeugte Ordnung bei der Dehnung, so wie ein eingefrorener Spannungszustand bemerkbar macht: Erst bei Überschreiten der dem Ordnungszustand entsprechenden „Rückstellspannung", ist eine weitere, merkbare Dehnung möglich. Es ergeben sich hier offensichtlich wiederum Zusammenhänge zu dem Verhalten, das an makroskopischen Fäden aus gereckten Polystyrols in früheren Arbeiten festgestellt werden konnte[26]).

In Tab. II sind schließlich noch die nach dem normalen Textil-Prüfverfahren gemessenen Werte für die Reißlänge und die Dehnung der verschiedenen Fasern mit den aus unseren Messungen erhaltenen Mittelwerten zusammengestellt. Es wurden insbesondere zu diesem Vergleich die aus dem Schwarza-Textilprüflabor stammenden Werte herangezogen, weil sie teilweise bei den gleichen Faserprovinienzen gewonnen worden sind wie die unsrigen. Unsere Mittelwerte beanspruchen natürlich keine größere Genauigkeit, da die Zahl der gemessenen Fasern zu gering ist.

Immerhin fällt auf, daß im allgemeinen die Bruchdehnung bei dem von uns angewandten extrem langsamen Vorschub durchschnittlich höher zu liegen scheinen als die nach der Prüfnorm erhaltenen Werte, bei den Reißfestigkeiten liegen dagegen unsere Werte offensichtlich niedriger.

Zusammenfassung

Die hier gebrachten Untersuchungen an Dehnungs-Spannungsdiagrammen an verschiedensten Fasern zeigen, daß es für jede Faser einen typischen Verlauf der Kurven gibt, der offensichtlich in charakteristischen Beziehungen zum morphologischen Bau und zum Ordnungszustand der Fadenmoleküle gebracht werden kann (verschieden gesponnene Zellulosefasern!). Weitere Aussagen sind jedoch nur zu erreichen, wenn das Verhalten bei Variation der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit vorliegt, wenn man den plastischen und elastischen Anteil bei der Verformung trennen kann, und wenn gegebenenfalls — aus röntgenographischen Beobachtungen — Material über die Änderung des kristallinen Zustandes und die Änderung der Orientierung vorhandener Kristallite faßbar sind. Aus diesem Grunde soll die eingehendere Diskussion nach Mitteilung der weiteren Untersuchungsergebnisse erfolgen.

Der Zusammenhang zwischen Verstrekkung und Dehnung und die Beziehung zum Titer ergaben diese Versuche nebenher.

Auch zeigt es sich, daß die langsame Durchführung der Deformationsvorgänge im allgemeinen zu höheren maximalen Dehnungen und niedrigeren Reißfestigkeitswerten zu führen scheint.

Frau Ingeborg Sebening und Fräulein E. Heye danke ich für die sorgfältige Durchführung der Messungen für diese und die drei folgenden Arbeiten.

Tabelle II

(Werte in Klammern: aus den hier wiedergegebenen Kurven entnommen).

	Baumwolle	Typ Zehlendorf	Typ Lanusa	Wolle	Seide	Tiolan	Perlon verstreckt	PC	Polyvinyl alkohol
Reißfestigkeit kg/mm²	44 (30–40)	29 (16)	22 (14)	18 (6–14)	65 —	7–9 (6,4)	55 (30–40)	6 (4,9)	— (6,7)
Dehnung	11 (15)	17 (20)	13 (8,5)	35 (30—35)	31 —	40–60 (70)	25 (30)	— (40)	— (125)

[25a]) 1. Abb. 7.

[26]) P. H. Hermans: Bei bekannten und definierten Quellungsgraden während des Spinnvorganges könnte also in Analogie zu den Gesetzen bei Regeneratzellulose die entsprechende Trockenverstreckung berechnet werden. [z. B. Kolloid-Z. 81, 300 (1937), Cellulose-Chemie 19, 117 (1941)], s. a. Anm. [11]) Schluß und Anm. [12]).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Über Veränderungen von Fasern nach Quellungs-Kreisprozessen*)

Von F. H. Müller, Marburg/Lahn

(Eingegangen am 27. Juni 1949)

Mit 7 Abbildungen

Nach Untersuchungen von Hubert, Matthes und Weisbrod[1]) sinkt nach hundertmaliger Quellung und Entquellung das maximale Quellvermögen von (synthetischen) Fasern u. U. auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes herab. Auch die Versuche von Weltzien[2]) zeigen, daß Quellungsvorgänge fast immer mit irreversiblen Änderungen verbunden sind, die sich in einer bleibenden Längsdilatation (oft in einer Kontraktion) äußern. Diese Beobachtungen legen nahe, auch die Änderungen der mechanischen Eigenschaften nach derartigen Behandlungen zu untersuchen. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden zu diesem Zweck angestellt.

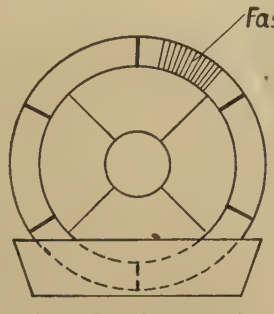


Abb. 1 Das „Quellungsrad"

Es wurden Dehnungs-Spannungsdiagramme von Einzelfasern[3]), die einer vielfachen Quellung und Entquellung unterworfen worden waren, bestimmt. Um von der normalen Streuung, verursacht durch den Ungleichmäßigkeitsgrad der Fasern, möglichst weitgehend freizukommen, wurde erstens jeweils eine größere Zahl von Einzelfasern untersucht und zweitens es so eingerichtet, daß bei jeder Faser die eine Hälfte im unbehandelten Zustand gemessen wurde, die andere nach der Behandlung[4]). Die einen Faserhälften wurden numeriert auf ein Rähmchen geklebt, die anderen Hälften in der gleichen Reihenfolge auf die entsprechend ausgebildeten Speichen eines Rades, das auf einem Synchronuhrwerk steckte (Abb 1). Dieses lief also in einer Stunde einmal herum. Dabei liefen die Fasern durch ein Flüssigkeitsbad — in den untersuchten Fällen ausschließlich mit reinem abgekochten destillierten Wasser gefüllt — hindurch. Auf diese Art ließ sich erreichen, daß die Fasern bei der Behandlung in jeder Stunde eine gewisse Zeit — während des Eintauchens — 100proz. Feuchtigkeit ausgesetzt waren und den übrigen Teil der Stunde, nämlich etwa während 45 Minuten, an der normalen Luft mit einer Feuchtigkeit von im Mittel 50 bis 60% wieder trockneten[5]). So konnten bequem eine größere Anzahl Kreisprozesse für die Fasern durchgeführt werden. In den gezeichneten Kurven entspricht also jeder Kurve einer behandelten Probe einer der zugehörigen unbehandelten. Vor der mechanischen Messung wurden die Proben behandelt

*) Mechanische Messungen an Einzelfasern IV.

[1]) E. Hubert, A. Matthes und K. Weisbrod, Kolloid-Z. **98**, 173 (1942), Kolloid-Z. **108**, 79 (1944).

[2]) W. Weltzien und K. Windeck-Schulze, Forschungsberichte ZKR, **1943**, Heft 3, S. 51. Dort sieht man insbesondere, daß nach mehrfacher Quellung und Entquellung gewisse restliche Diletationen bleiben, und man erkennt Andeutungen dafür, daß diese sich einem Endwert asymptotisch nähern. Im übrigen sei verwiesen auf die zahlreichen Arbeiten von P. H. Hermans und seiner Schule über Quellungsretraktionen, zusammenfassend dargestellt in der Monographie: Contribution to the Physics of Cellulose Fibres. (Amsterdam 1946).

[3]) Die Aufnahmen der Kurven erfolgte mit der in der 1. Arbeit dieser Reihe beschriebenen Apparatur [Kolloid-Z. **112**, 84 (1949)]. Dehnungszeit ca. 10 Minuten im Durchschnitt.

[4]) An sich müßte die Versuchszahl einige hundert Fasern umfassen, um die Fehlergrenze von 5% im Absolutwert zu erreichen. Durch die im Text noch näher auseinandergesetzte Art der Messung ist die relative Genauigkeit jedoch wesentlich höher einzusetzen, so daß die relativen Änderungen der Eigenschaften nach den Quellungskreisprozessen wohl mit ± 5% Fehler einzusetzen sind, obschon — wegen der Langwierigkeit der Versuche — nur jeweils 20—50 Einzelmessungen durchgeführt werden konnten.

[5]) Eine grobe Abschätzung mit Hilfe der bekannten Permeationskonstanten (s. z. B. F. H. Müller in R. Houwink, Chemie und Technol. d. Kunststoffe, Berlin 1942, Bd. 1, S. 219) ergibt, daß die Einstellung innerhalb einiger Minuten erfolgt sein sollte, jedenfalls auch bei Berücksichtigung des eventuell anhaftenden Wassers innerhalb der durch die Apparatur gegebenen Zeiten weitgehend erreicht sein müßte. Diese Abschätzung braucht nicht der Erfahrung zu widersprechen, daß man bei Klimatisierungen häufig länger auf den Angleich warten muß, da es sich hier um einzeln ausgespannte Fasern handelt.

und unbehandelt eine Zeit lang nebeneinander liegen gelassen und dann erst untersucht, und zwar derart, daß z.B. Nr. 1 behandelt unmittelbar hinter Nr. 1 unbehandelt gemessen wurde. Auf diese Art wurde weitestgehend sichergestellt, daß sich auch Schwankungen der relativen Feuchtigkeit im Meßraum nicht wesentlich fälschend auswirken konnten. Gegen zufällige Ungleichmäßigkeiten längs der in zwei Hälften geteilten Faserproben läßt sich allerdings keine Maßnahme treffen. Das Herausmitteln dieser Fehler muß einer Statistik über eine Reihe von Diagrammen vorbehalten bleiben. Die Zahl der Quellungskreisprozesse war mindestens 50 und ist bei den Einzelversuchen angegeben[6]).

Als Material für die Untersuchungen wurden zunächst wiederum folgende Typen gewählt: Schwarza W 1, als eine im Trichterspinnverfahren langsam koagulierte Zellulose-Regeneratfaser (der bei dieser besonders hohe Ungleichmäßigkeitsgrad bedingt die Aufnahme von je 50 Einzeldiagrammen). Als zweite wählten wir eine von der Zehlendorfer Spinnfaser-Fabrik stammende schnell koa-

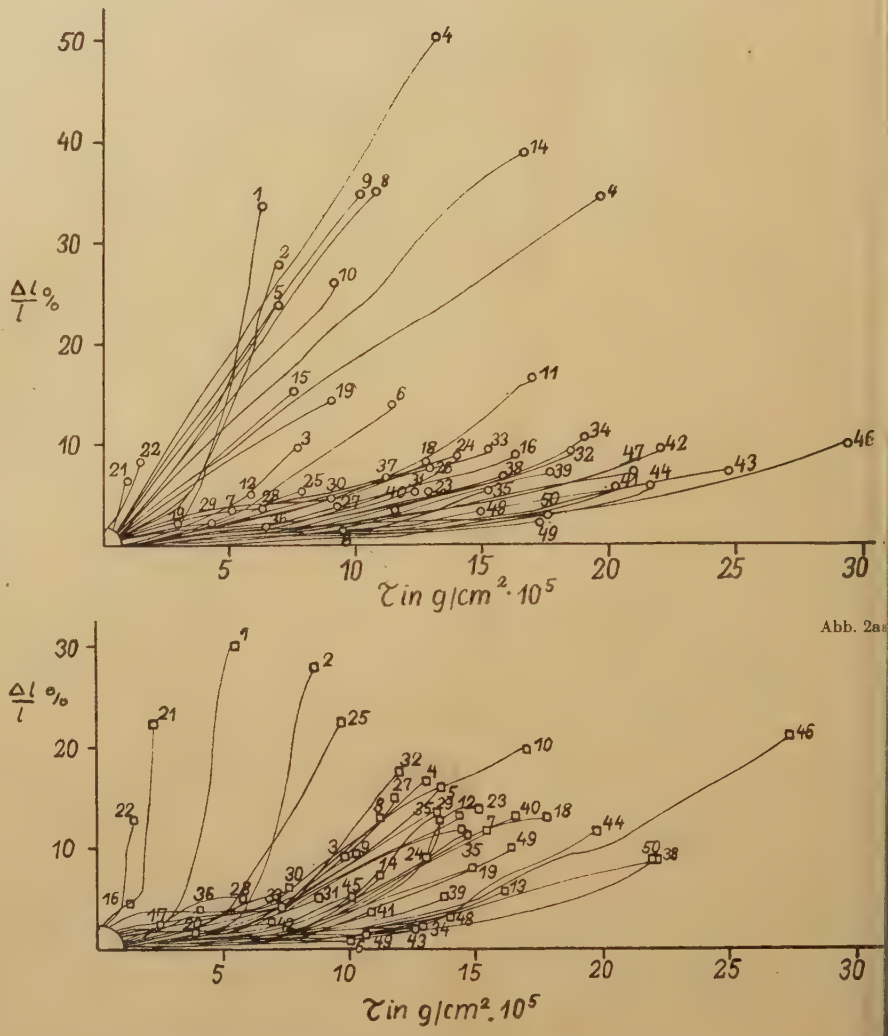


Abb. 2a

Abb. 2b

Abb. 2 Dehnungs-Spannungsdiagramme der Schwarza-W1 a) unbehandelt, b) behandelt. Kurven mit gleicher Nummer sind jeweils an einer unbehandelten und behandelten Faserhälfte gemessen und entsprechen einander. Vorschub kontinuierlich, Meßzeit bis zum Riß ca. 10 Minuten, Vorspanngewicht 50 mg, Einspannlänge 20 mm, Temperatur 20° C, Messung bei normaler Zimmerfeuchtigkeit. Behandlung mit 50 Quellungen*)

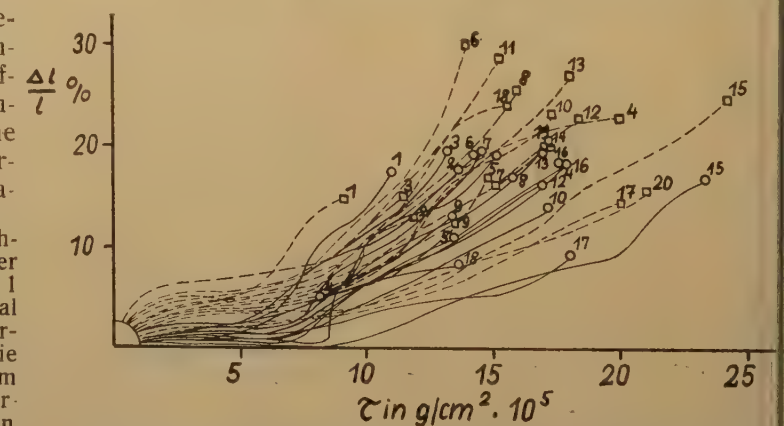


Abb. 3 Dehnungs-Spannungsdiagramme*) an Zehlendorf-Fasern. Meßbedingungen wie oben, jedoch Einspannlänge 10 mm, unbehandelt gestrichelt, behandelt ausgezogen, Zahl der Quellungen 112

[6]) Die Zahl der relativ untersuchten Fasern ist mindestens 20, bei der sehr ungleichmäßigen Schwarza-W 1 50. Das eigentliche Zahlenmaterial ging leider verloren, sodaß bedauerlicherweise Funktionen wie etwa die des Diagramms der Abhängigkeit vom Titer nicht mehr herausgearbeitet werden können und auch die Werte in Tab. 1 rückwärts durch Ablesen aus den Diagrammen und nicht durch Entnahme vom Meß-Protokoll ermittelt werden mußten.

*) Anm.: Die Diagramme wurden nicht auf den wahren Querschnitt umgezeichnet

gulierte Zellulosefaser (Müller-Bad-Faser), als dritten Typ eine Eiweißfaser, mit Gerbmittel gehärtet: die Tiolanfaser.

Die in Abb. 2—4 wiedergegebenen Diagramme zeigen für die behandelten Fasern deutlich ein engeres Anschmiegen an die Spannungs-Achse, was sich auch oft an den einzelnen, mit Zahlen gekennzeichneten Messungen verfolgen läßt. Es erniedrigt sich vornehmlich die maximale Dehnung wenigstens bei den Zellulosefasern, auf alle Fälle zeigen die Diagramme deutlich eine systematische Versetzung der Kurven der behandelten gegenüber denen der unbehandelten Faserteilstücke.

Errechnet man die Mittelwerte der maximalen Dehnung und der Reißfestigkeit vor und nach der Behandlung (Tab. 1), so ist bei Zehlendorf-F und Tiolan eine merkliche

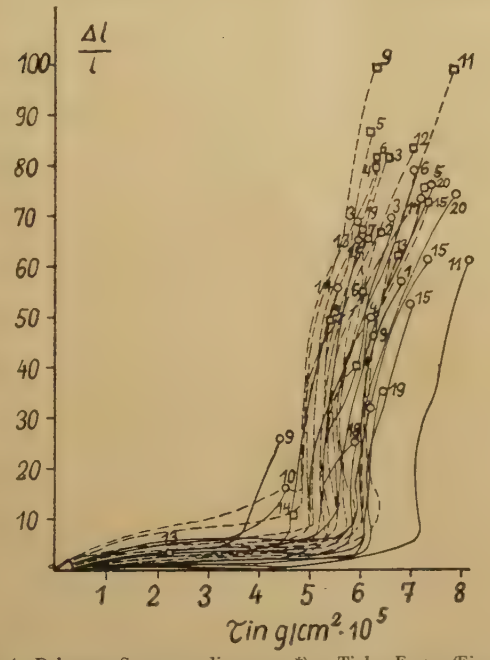


Abb. 4 Dehnungs-Spannungsdiagramme*) an Tiolan-Fasern (Eiweißfaser). Bedingungen wie Abb. 3, unbehandelt gestrichelt, behandelt ausgezogen, Zahl der Quellungen 50

Tabelle 1

	Max. Dehnung		Reißfestigkeit in kg/mm² *)	
	vor d. Quellungsbehandl.	nach	vor d. Quellungsbehandl.	nach
Schwarza-W 1**)	10,8% (9,3)	11,2% (6,0)	11,3 (13,5)	13,2 (17,0)
Zehlendorf-F	19,8	15,5 (16,3)	15,8	15,4 (15,8)
Tiolan	68	62	6,4	6,8

*) Werte nicht umgerechnet auf den wahren Querschnitt beim Riß.

**) Werte in Klammern bei Weglassung der „Ausreißer" bei der Mitteilung Vgl. Anm. 7.

Verringerung der Dehnung festzustellen, während diese bei Schwarza-W 1 praktisch konstant bleibt. Dagegen tritt gerade bei letzterer eine Erhöhung der Reißfestigkeit ein, während diese wiederum bei den anderen Fasern etwa den gleichen Wert behält[7]).

Aus diesen Resultaten ist nicht ohne weiteres auf eine Verbesserung des Gebrauchswertes zu schließen. Dies wäre allenfalls bei Schwarza-W 1 der Fall[8]), denn eine Verminderung der Dehnung ist meist unerwünscht. Die Dehnung ist bekanntlich für ein günstiges Verhalten gegenüber Biegebeanspruchungen gerade wesentlich. Die Verbesserung des Quellwertes, d. h. dessen Verkleinerung, und eine Steigerung der Reißfestigkeit würden allerdings in Richtung auf einen höheren Gebrauchswert weisen. Vor Abgeben eines endgültigen Urteils muß man also noch nachprüfen, wie Untersuchungsmethoden, die besonders auf die Biegebeanspruchungsfähigkeit der Fasern ausgerichtet sind, auf Quellungskreisprozesse ansprechen.

Aus diesem Grunde wurden zusätzlich Versuche über die Knoten- und Schlingenfestigkeiten nach periodischen Quellungen vorgenommen. Abb. 5 gibt zunächst ein Beispiel für die Bestimmung der (normalen) relativen Knotenfestigkeit in der früher beschriebenen Weise[9]). In Tab. 2 sind die für verschiedene Faserarten gewonnenen Werte der relativen Knotenfestigkeit zusammengestellt, wobei Wolle (als Naturfaser) und zwei vollsynthetische Fasern, das Perlon als Polyamid und PC als Polyvinylchlorid hinzugenommen wurden. Die so erhaltenen Werte liegen allerdings höher als die von Böhringer[10]) angegebenen. Die Genauigkeit unserer Werte wird etwa ±5% sein.

[7]) Läßt man bei der Mittelwertbildung diejenigen Kurven aus, die durch ein Abbiegen schon bei niedrigen τ-Werten auffallen, läßt man insbesondere in Abb. 2b die Diagramme weg, die einen auffallend geradlinigen, ungewöhnlichen Verlauf mit starker Dehnung zeigen (man könnte denken, daß diese vielleicht durch ein Gleiten in den Zwingen oder jedenfalls durch eine Störung anderer Art gefälscht sind), dann wird die Verfestigung noch deutlicher und die maximale Dehnung nimmt auch ab (s. Zahlen in Klammern in Tab. 1). Ein solches Verhalten wäre plausibler, doch wollen wir offen lassen, welcher Art der Mittelwertbildung mehr Berechtigung zugebilligt werden muß.

[8]) Nämlich falls die erste Mittelung, die etwa konstante Dehnung ergibt, als gültig angesehen werden kann.

[9]) Siehe Anm. 3.

[10]) Forschungsberichte ZKR, **1941**, Heft 1, S. 87, insbesondere Abb. 34. Auch: Meliands Textilberichte **1943**, Nr. 2 und 3.

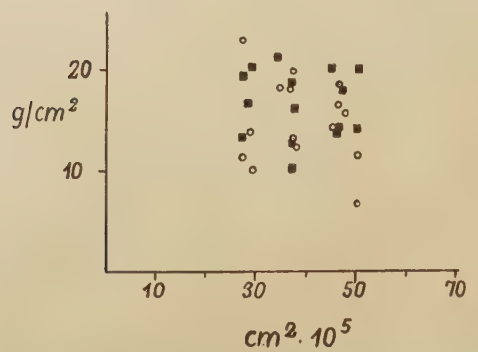


Abb. 5 Bestimmung der relativen Knotenfestigkeit an Wolle (Schafwolle AA). Kästchen ohne Knoten, Kreise mit Knoten. Bedingungen wie Abb. 3

Diese höheren Werte sind durchaus verständlich, wenn man beachtet, daß bei unseren Versuchen der Reißvorgang nicht in 10 Sekunden, sondern viel langsamer (innerhalb von 10 Minuten) durchgeführt wird, und infolge der Zeiteffekte die Fasern die Möglichkeit haben, sich der Biegebeanspruchung besser anzugleichen. Der relativ große Abfall bei der PC-Faser ist allerdings erstaunlich.

Tabelle 2

Relative Knotenfestigkeit verschiedener Fasern (keine Quellungsbehandlung)

	Schwarza-W 1	Zehlendorf-F	Wolle	Perlon verstreckt	PC	Tiolan
rel. Knotenfestigkeit	70%	79%	91%	96%	81%	85%

Die hier nun interessierende Verfolgung der Veränderung der Knoten- und Schlingenfestigkeiten nach einer Quellungsbehandlung ist in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Abb. 6 und 7 seien zwei herausgegriffene spezielle Meßbeispiele. Die in Tab. 3 aufgeführten Werte in Prozenten bedeuten also, daß sich die Mittelwerte der Knotenfestigkeiten durch die periodische Quellung gegenüber

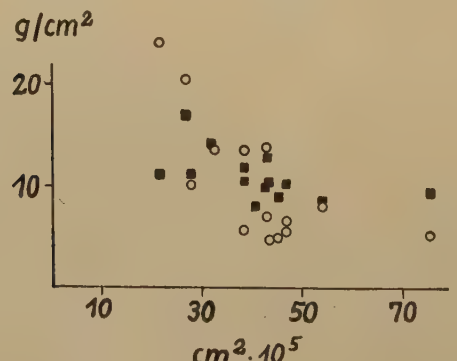


Abb. 6 Messung der Änderung der Knotenfestigkeit bei Quellung an Schafwolle AA, Kästchen unbehandelt, Kreise behandelt mit 100 Quellungen, sonstige Bedingungen wie Abb. 3

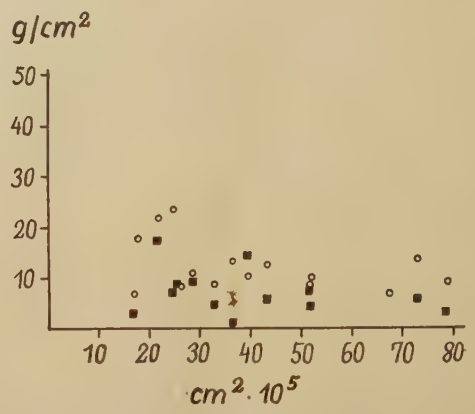


Abb. 7 Schlingenfestigkeit an Schwarza-W 1-Fasern, Kreise unbehandelt, Kästchen behandelt mit 120 Quellungen, sonstige Bedingungen wie Abb. 3

den unbehandelten auf die angegebenen Werte erniedrigen. Die Zahl der Quellungen ist im Mittel wiederum 100 und jeweils in eckigen Klammern hinter den einzelnen Meßwerten angeführt. Die übrigen Meßbedingungen sind analog, und die Messungen selbst wurden zur Ausschaltung von zufälligen Schwankungen der Feuchtigkeit usw. ebenfalls in obiger Weise gehandhabt.

Gleichzeitig wurden noch die Knickbruchzahlen vor und nach der Quellbehandlung gemessen und ihre relative Erniedrigung in der letzten Spalte angegeben, deren Bestimmung freundlicherweise Herr Böhringer nach einem von Franz und Böhringer entwickelten Verfahren im textiltechnologischen Labor Schwarza übernommen hat[11]).

Man sieht zunächst, daß die Knickbruchfestigkeiten weit stärker als die Knoten- und Schlingenfestigkeiten auf eine Quellungsbehandlung ansprechen. Man erkennt ferner, daß nicht bei allen Naturfasern Quellungsbehandlungen von keinem Einfluß sind, wie z. B. bei der Baumwolle, und daß Tiolan am schlechtesten abschneidet. Unterschiede zwischen den beiden Zellulosefaser-Typen sind nicht mit Sicherheit festzustellen. Bei der

[11]) Es ist übrigens bekannt und auffällig, wie stark an sich die Absolutwerte der Knickbruchfestigkeiten bei den einzelnen Fasertypen variieren. Baumwolle liegt sehr hoch, Zehlendorf-F zehnmal niedriger, doch immer noch wesentlich höher, als die Eiweißfaser Tiolan. Die Perlon-Faser zeigt zu hohe Zahlen, als daß man sie gut erfassen könnte. Man braucht, da jeweils eine Reihe Faser „geknickt" werden müssen, bei diesen hohen Zahlen sehr lange Meßzeiten. Hierzu vergleiche man die Werte von Böhringer, l. c.[10]) Knickbruchfestigkeitswerte streuen besonders stark, daher dort etwas andere Zahlen. Hier wurden wiederum behandelte und unbehandelte Fasern relativ gemessen!

Knoten- und Schlingenfestigkeit fällt allerdings Schwarza-W 1 stärker ab als Zehlendorf-F, wobei wohl dem Wert von 98% bei der relativen Schlingenfestigkeitsabnahme für die Zehlendorf-Faser nicht zu trauen ist. Die Eiweißfasern ändern sich dagegen weniger stark, während Perlon, zumal bei der Knickbruchfestigkeit, praktisch unveränderte Werte behält. Unverständlich und wahrscheinlich nicht reell ist auch hier das Absinken der Schlingenfestigkeit, es widerspricht jedenfalls stark der Tatsache, daß Perlon nur eine sehr kleine Wasseraufnahme von wenigen Prozenten besitzt. Leider wurde die Knickbruchfestigkeit in diesem Falle, eben wegen der sehr hohen Zahlenwerte und damit der sehr langwierigen Feststellung, nicht verfolgt.

Die in Tab. 3 zusammengefaßten Messungen können aber nur einen ersten provisorischen Einblick geben, sie müßten auf wesentlich breiterer Basis und mit wesentlich mehr Einzelmessungen wiederholt werden. Es sollte und konnte aus zeitlichen und technischen Gründen ebenfalls wieder nur ein erstes Vortasten erfolgen.

Haftpunkte gelöst. Auf diese Art können gewisse Umordnungen in den Kettenteilen stattfinden, genau wie es der Fall bei erhöhter Temperatur wäre. Bei der aufgeprägten mittleren Orientierung der Moleküle in den Fasern werden sich hierdurch im allgemeinen Teilstücke der Makromoleküle besser ordnen, als dies bei der raschen Koagulation im Spinnprozeß[12]) möglich war. Durch diese Nachordnung braucht nicht unbedingt das Verhältnis der kristallinen zu den amorphen Bereichen geändert zu werden[13]). Es genügt, daß an einigen Stellen monomere Reste in energetische Minimallagen nachträglich einschnappen können, die sie zunächst nicht inne hatten. Man kann sich den ganzen Vorgang grob wie das Schütteln eines zunächst verhältnismäßig ungeordneten Haufens von Stäbchen (oder besser Ketten) vorstellen. Dieses Bild würde auch zugleich verdeutlichen, daß das wiederholte Quellen und Entquellen zur Beschleunigung des Vorganges wesentlich ist.

Das Endresultat wäre auf jeden Fall eine Erhöhung der Packungsdichte[14]) und die Bildung eines engmaschigen Netzes aus einem

Tabelle 3
Relative Änderung der Knoten-, Schlingen- und Knickbruchfestigkeiten. bei Quellungsbehandlung

Faserart	Abnahme der Knotenfestigkeit auf**)	Abnahme der Schlingenfestigkeit auf	Knickbruchfestigkeit in Anzahl Phasen unbehand.	Knickbruchfestigkeit in Anzahl Phasen behand.**)	rel. Abnahme d. Knickbruchfestigkeit auf
Schwarza W 1	87% [100]	61% [120]	2450 1400*)	955 900*)	39% (64%)
Zehlendorf F	89% [100]	98% [100]	5730	2960	52
Tiolan	97,5% [115]	91% [115]	320	105	33
Schafwolle AA	92% [100]		92800	67700	80
Baumwolle			47150	47100	100
Perlon (verstreckt)	99% [125]	73% [125]	sehr hoch (>200000)	—	—

*) 2. Messung
**) ca. 100 Quellungen

Man wird sich fragen, auf welchen Änderungen in der Struktur die Änderungen der mechanischen Eigenschaften von Fasern bei Behandlung mit Quellungskreisprozessen beruhen. Die Aufnahme von Wassermolekülen in die Faser wirkt sich wie eine Weichmachung aus, das heißt die Wassermoleküle geben den einzelnen Teilen der makromolekularen Ketten die Möglichkeit zu einer größeren Bewegungsfähigkeit. Durch Solvatation werden vorhandene Kräfte zwischen den Kettenteilen herabgesetzt und teilweise

[12]) F. H. Müller, Phys. Zeitschr. **42**, 123 (1941).

[13]) Wir möchten vermuten, daß es, wenn schon wahrscheinlich weniger auf eine unmittelbare Vergrößerung der kristallinen Bereiche, auf Entstehung von neuen Kristallitkeimen oder vor allem auf Erhöhung der Verordnung in den amorphen Bereichen hinausläuft [hierzu F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138 (1941); **96**, 326 (1941), Angew. Chem. **53**, 425 (1940). Man vergleiche auch W. Kast, L. Flaschner und E. Winkler, Kolloid-Z. **111**, 1 (1948).

[14]) Hierzu Dichtemessungen W. Moll, Forschungsber. ZKR, **1943**, Heft 3 S. 105 und P. H. Hermans l. c. Anm. 2, S. 65ff.

weitmaschigeren durch die Entstehung neuer Haftstellen. Damit wäre automatisch die Herabsetzung der maximalen Dehnungsfähigkeit durch die Quellungsbehandlung verständlich. Ebenso beruht die Änderung des Quellvermögens darauf, daß bei der dichteren Lagerung die Wassermoleküle weniger Lücken zum Diffundieren finden und die nunmehr energetisch durch günstigere Lage fester miteinander verkoppelten monomeren Reste nicht mehr so leicht durch Solvatation trennen können. Daß im allgemeinen keine Erhöhung der Reißfestigkeit folgen muß, so, wie es bei stärkerer Verstreckung von Fasern und damit erhöhter mittlerer Orientierung der Fall ist, kann man sich dadurch vorstellen, daß die Ordnung und dichtere Packung eben in kleinen Bereichen, nicht über große Gebiete, durch die Quellungsbehandlung verursacht wird. Nur Fasern mit besonders lockerer Struktur (geringer Packungsdichte wie Schwarza-W 1), bei denen dies möglich ist, zeigen steigende Reißfestigkeiten.

Es läßt ferner verstehen, daß die Wolle mit ihrem relativ höheren Anteil an amorpher Substanz noch eine wesentliche Beeinflussung zeigt, während die Baumwolle, falls man bei ihr die Effekte nicht dem bändchenförmigen Charakter allein zuschreiben will, ihre Knickfestigkeit kaum ändert. In ihr sind — man vergleiche das von Franz, Correns und Dolmetsch entwickelte detaillierte Bild[15]) — die Zellulose ketten in den kristallinen wie amorphen Bereichen von vornherein schon weitgehend geordnet[16]).

Man sollte diese Versuche in verschiedener Hinsicht ergänzen. Es handelt sich dabei nicht nur um eine wesentliche Erweiterung des untersuchten Materials, sondern auch um eine Ausgestaltung und Nachprüfung in verschiedenen Hinsichten. Obwohl bei der bisherigen Behandlung weitgehend darauf geachtet wurde, daß während der Quellungen keine Einwirkung von Bakterien auf die Fasern stattfanden, sollte man dies z. B. etwa vor Zusatz von bakterientötenden Mitteln zu dem Wasser nochmals kontrollieren[17]). Vor allem aber wäre die Behandlung der Fasern mit stärker quellenden Agentien, mit verdünnter Natronlauge oder verdünnter Essigsäure interessant. Auf diese Erweiterung der Versuche weisen die Experimente von Weltzien hin[18]). Schließlich sollte man an unquellbaren Fasern, z. B. am Perlon und PC, weiteres Material sammeln. Insbesondere wäre auch noch die Abhängigkeit der Eigenschaftsänderungen als Funktion der Zahl der Quellprozesse und der Schwankungsweite der relativen Feuchtigkeiten, denen die Fasern im Kreisprozeß ausgesetzt werden, an einem Beispiel genauer zu ermitteln[19]).

Zusammenfassung

Die Feststellung, daß mit vielfachen Quellungen und Entquellungen behandelte Fasern ein Absinken des maximalen Quellvermögens zeigen, legt nahe, auch die mechanischen Eigenschaften von Fasern nach Quellungsbehandlung zu untersuchen. Dies wurde an drei verschiedenen Fasertypen durchgeführt. Bei der im Müller-Bad gesponnenen Zehlendorf-F-Faser und der Eiweißfaser Tiolan sinkt bei etwa konstant bleibender Reißfestigkeit die maximale Dehnung merklich. Bei der im Trichterspinnverfahren gewonnenen Schwarza-W 1 sinkt sie ebenfalls oder bleibt konstant je nach der Art der Mittelung. Doch steigt in letzterem Beispiel auf jeden Fall die Reißfestigkeit eindeutig an. Die relativen Knoten- und Schlingenfestigkeiten reagieren ebenfalls auf Quellungsbehandlungen mit einem mehr oder weniger starken Absinken. Noch stärker zeigt sich der Einfluß auf die Knickbruchfestigkeit, wenn man von Baumwolle absieht. Dieses Verhalten läßt sich im allgemeinen dadurch verstehen, daß eine vielfache Quellung und Entquellung die Packungsdichte der Fasern verändert und die einzelnen Molekülteile in energetisch tiefere Lagen zueinander einspringen läßt.

---

[15]) H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns, Kolloid-Z. **106**, 174 (1944); H. Dolmetsch, Kolloid-Z. **108**, 183 (1944); S. ferner: E. Franz, F. H. Müller und E. Schiebold, Kolloid-Z. **108**, 233 (1944).

[16]) Man könnte erwägen, ob dies nicht auch daher rührt, daß gewisse Naturfasern Quellungskreisprozessen schon von Natur aus so weitgehend unterworfen worden sind, daß sie den Endwert erreicht haben, z. B. eben Baumwolle.

[17]) Bakterieneinwirkungen können die Festigkeiten von Fasern ebenfalls herabsetzen (Bakteriologische Untersuchungsstelle Sorau).

[18]) Anm. 2.

[19]) Bei einer derartigen Verfolgung der mechanischen Eigenschaften auch an nur einer Faserart würden im günstigsten Falle schon einige 100 Dehnungs-Spannungsdiagramme aufgenommen werden müssen, so daß sich die Durchführung dieser Pläne zunächst von selbst verbot.

Schallgeschwindigkeit und Kapillarität

Von Rudolf Auerbach (Neumünster in Holstein)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. April 1949)

Die Schallgeschwindigkeit als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Longitudinalwellen hat für mechanische Vorgänge eine ähnliche Bedeutung wie die Lichtgeschwindigkeit für elektromagnetische Vorgänge.

Die Schallgeschwindigkeit ist bei festen Körpern proportional der Wurzel aus dem Quotienten von Elastizitätsmodul und Dichte, bei Flüssigkeiten entsprechend von Kompressionsmodul und Dichte. Für beide Fälle weisen disperse Systeme Beispiele besonders interessanter Extremwerte auf.

In Gelatinegallerten ist der Elastizitätsmodul nach A. Leick[1]) proportional dem Quadrate ihrer Konzentration. Auf Grund obiger Relation nimmt daher die Schallgeschwindigkeit nahe linear mit derselben zu. Verdünnte Gallerten haben eine entsprechend kleine Schallgeschwindigkeit — so klein, daß man einzelne Verdichtungswellen fortschreiten sehen kann, wenn man den Vorgang zwischen gekreuzten Nikols betrachtet[2]).

Dieselben kleinen Geschwindigkeiten, mit denen sich der Schall in Gallerten mit Elastizitätsmoduln von etwa 0,1 ... 1 kg/mm² fortpflanzt, findet man auch bei den Leitungsgeschwindigkeiten des Reizes in den Nerven, deren Elastizitätsmoduln und damit Schallgeschwindigkeiten von gleicher Größenordnung sind, worauf a. a. O. eingegangen werden wird. Auch der Elastizitätsmodul und damit die Schallgeschwindigkeit von Gelatinegallerten nehmen in einem allerdings begrenzten Bereich mit steigender Temperatur zu! Die bei der Nervenleitung vorhandene Antibasie von Geschwindigkeit und Dämpfung weist ebenfalls auf den akustischen Mechanismus derselben hin.

Viele Kolloide zeigen sogar noch als verdünnte Lösungen elastische Eigenschaften wie z. B. Ammoniumoleat, Vanadinpentoxyd, Quecksilbersulfosalizylat etc. Diese sollten demnach zwei Schallgeschwindigkeiten nebeneinander haben, eine große, die etwa derjenigen des Dispersionsmittels nahekommt und daneben eine sehr kleine der dispersen elastischen Struktur. Erstere liegt in der Größenordnung von 1500 m/sek, letztere bei wenigen m/sek. In der Tat kann man diese bei verdünnten Lösungen von Quecksilbersulfosalizylat zwischen gekreuzten Nikols beobachten[3]).

Manche hydrodynamische Anomalie derartiger Systeme wie z. B. ihre „Strukturturbulenz"[4]) mag auf der Überschreitung eben dieser unteren Schallgeschwindigkeit beruhen.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Entdeckung zweier Schallgeschwindigkeiten in Helium II durch W. Pjeschkow auf Grund theoretischer Überlegungen von L. Landau hingewiesen[5]).

Der eingangs erwähnte Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit einer Flüssigkeit ist besonders bei Gasdispersionen auffällig, welche infolge ihrer dispersen Phase die kompressibelsten flüssigen Systeme darstellen. Ihre Schallgeschwindigkeit nimmt, wie Abbildung 1 von A. B. Wood[6]) zeigt, zunächst entsprechend

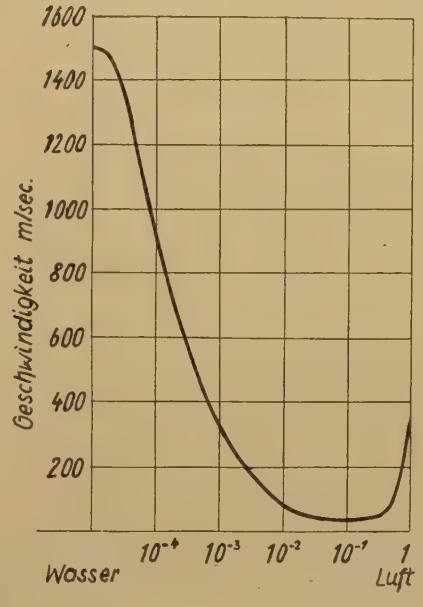


Abb. 1

[1]) A. Leick, Ann. Phys. (4), **14**, 139 (1904).
[2]) E. Mach, Optisch-akustische Versuche 45 (Prag 1873).
[3]) R. Auerbach, Z. Phys. **66**, 503 (1930).
[4]) E. Hatschek u. R. S. Jane, Kolloid-Z. **38**, 33 (1926). — Wo. Ostwald u. R. Auerbach, Kolloid-Z. **38**, 261 (1926).
[5]) Nach einem Zitat von S. Wawilow in Heft 5 der Sowjet-Literatur **1947**, 153.
[6]) A. B. Wood, A textbook of sound, 328 (London 1930).

ihrem kompressiblen gasförmigen Anteil stark ab, um dann bei großen Gaskonzentrationen infolge des nunmehr überwiegenden Einflusses der Dichte auf den Wert der Luft anzusteigen. Weiter sei auf eine Anzahl Arbeiten hingewiesen, die sich mit den interessanten akustischen Eigenschaften wie Dämpfung und Resonanz von Gasdispersionen befassen[7]).

Auf der Suche nach einer Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit und spezifisch kolloidchemischen Eigenschaften wurde an Flüssigkeiten eine empirische Funktion mit Oberflächenspannung und Dichte gefunden[8]). Trägt man im logarithmischen Netz die Schallgeschwindigkeit v (in m/sek) in Abhängigkeit der Größe σ/ϱ auf, wobei σ die Oberflächenspannung in dyn/cm und ϱ die Dichte in g/cm³ bedeuten, so ergibt sich die in Abbildung 2 dargestellte Proportionalität.

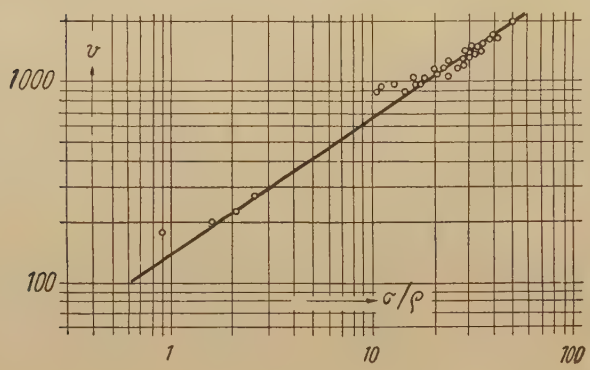


Abb. 2

Die dort eingetragene Gerade entspricht der Gleichung

$$\sigma = 6{,}3 \cdot 10^{-4}\ \varrho\ v^{3/2}\ \text{(dyn/cm)}$$

Die Variation der dieser Funktion zugrunde liegenden Größen liegt in sehr weiten Grenzen: Die Oberflächenspannung σ zwischen 0,11 und 472 dyn/cm (Helium bei —269° C und Quecksilber bei ZT), die Dichte σ zwischen 0,071 und 13,6 g/cm³ (Wasserstoff bei —253° C und Quecksilber bei ZT) und die Schallgeschwindigkeit v zwischen 178 und 1923 m/sek (Helium bei —269° C und Glyzerin bei ZT).

Der Wert für Wasser fällt, wie bei vielen derartigen Beziehungen heraus. Man erhält auf Grund obiger Relation aus v und σ eine Größe für die Oberflächenspannung, die nur etwa 50% der beobachteten beträgt. Die aus Schallgeschwindigkeit und Dichte ermittelten Werte für die Oberflächenspannung ergeben offenbar nur die entsprechende Komponente des Binnendruckes. Weder eine Verringerung der Oberflächenspannung durch Adsorption, noch eine Erhöhung derselben beispielsweise durch Coulombsche Kräfte in der Grenzfläche zweier Medien verschiedener Dielektrizitätskonstanten äußern sich in der Schallgeschwindigkeit.

Dagegen zeigen sich bemerkenswerte Analogien in dem Einfluß, den gelöste kapillarinaktive Stoffe auf Schallgeschwindigkeit und Oberflächenspannung von Wasser ausüben. Gelöste Salze erhöhen in der gleichen Reihenfolge die Schallgeschwindigkeit des Wassers, in der sie seine Oberflächenspannung erhöhen. M. a. W. man findet die bekannten Hofmeisterschen Ionenreihen auch bei der Schallgeschwindigkeit wäßriger Lösungen.

Durch die empirische Relation zwischen σ und v resultiert nunmehr auch eine neue zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität. Da $v = \sqrt{1/\varrho\beta}$ beträgt, worin β den adiabatischen Kompressibilitätskoeffizienten in cm²/dyn bedeutet, wird

$$\sigma = 6{,}3 \cdot 10^{-7}\ \varrho^{1/4}\ \beta^{-3/4}\ \text{(dyn/cm)}$$

Die Bewährung dieser empirischen Gleichung sei durch nachstehende Tabelle 1 veranschaulicht.

Bei der ebenfalls großen Variation der beteiligten Größen ist die vorliegende Relation allgemeiner als die alte Beziehung $\sigma\beta = \text{Constans}$ oder auch eine spätere von Th. W. Richards und J. H. Mathews[9]), wonach $\beta \cdot \sigma^{3/4} = \text{Constans}$ gesetzt wird.

An dieser Stelle sei auch auf die Arbeiten von W. Schaaffs[10]) hingewiesen, der mannigfaltige Zusammenhänge zwischen Schallgeschwindigkeit und molekularen Größen wie Dipolmoment, Molekül-Durchmesser, van der Waalssche Konstante b etc. ermittelt hat. Durch Elimination der Schallgeschwindigkeit in diesen Beziehungen und der hier mitgeteilten Funktion müssen entsprechende Relationen mit der Oberflächenspannung resultieren.

Die gefundene σ-ϱ-v-Funktion läßt auch eine Kombination mit der Eötvösschen Regel zu. Diese gibt für Flüssigkeiten einen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Molekulargewicht M, Dichte und kritischer Temperatur T_k an:

$$\sigma(M/\varrho)^{2/3} = 2{,}1\ (T_k - T)$$

[7]) M. Minnaert, Phil. Mag. (7), **16**, 235 (1933). — F. D. Smith, Phil. Mag. (7), **19**, 1137 (1935). — E. Meyer u. K. Tamm, Akustische Z. **4**, 145 (1939).

[8]) R. Auerbach, Experentia **4**, 473 (1948).

[9]) Th. W. Richards u. J. H. Mathews, Z. phys. Chem. **61**, 449 (1908).

[10]) W. Schaaffs, Z. Phys. **114**, 110, 251 (1939) und **115**, 69 (1940); Ann. Phys. (5), **40**, 393 (1941).

Tabelle 1
Aus Kompressibilität und Dichte berechnete Oberflächenspannung

	β cm²/dyn	ϱ g/cm³	σ_{beob} dyn/cm	σ_{ber} dyn/cm
Quecksilber	$3{,}4 \cdot 10^{-12}$	13,6	472	484
Glyzerin	21,4	1,26	65	67
Bromoform	40,6	2,89	51	51
α-Bromnaphtalin	35,7	1,49	51	48
Acetylentetrabromid	33,3	2,96	48	47
Chinolin	34,7	1,09	45	45
Anilin	34,7	1,02	43	44
Nitrobenzol	38,1	1,20	43	43
Acetophenon	41,3	1,02	40	39
Acetylentetrachlorid	48,6	1,58	37	38
Ameisensäure	48,6	1,22	38	36
Malonsäurediäthylester	49,6	1,05	31	34
Acetessigester	48,8	1,02	32	34
Pyridin	48,9	0,975	35	34
Tetralin	48,1	0,968	34	34
Dioxan	51,5	1,03	35	33
Chlorbenzol	54,6	1,11	33	32
Äthyljodid	68,5	1,93	28	31
Chloroform	66,9	1,49	27	30
Tetrachlorkohlenstoff	70,6	1,59	26	29
Dekalin	60,4	0,875	31	28
Benzol	64,1	0,879	29	27
Toluol	65,6	0,866	27	26
m-Xylol	65,9	0,861	27	26
Amylalkohol	67,8	0,814	26	25
Diaethylketon	71,2	0,813	26	24
n-Butylalkohol	77,7	0,804	24	23
i-Butylalkohol	77,4	0,801	23	23
Aceton	87,4	0,791	24	21
n-Propylalkohol	81,9	0,801	23	22
Argon bei –186°	102	1,404	13	21
Äthylalkohol	92,8	0,789	22	20
Sauerstoff bei –183°	107,2	0,143	13	19
Methylalkohol	100,5	0,791	23	19
Stickstoff bei –203°	138	0,843	11	15
Äthyläther	138,7	0,713	17	14
Stickstoff bei –197°	163	0,815	9	13
Wasserstoff bei –253°	281,8	0,071	1,9	1,8
Helium bei –271,4°	12790	0,145	0,34	0,33
Helium bei –269°	24730	0,124	0,11	0,19

Durch Substitution der gefundenen Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit ergibt sich

$$v = 220\,(T_k - T)^{2/3}\,\varrho^{-2/9}\,M^{-4/9}$$

In der nachstehenden Tabelle 2 sind einige Zahlenbeispiele für diese Funktion angeführt.

Tabelle 2
Aus kritischer Temperatur, Dichte und Molekulargewicht berechnete Schallgeschwindigkeit

	T °C	T_k °C	ϱ g/cm³	M	v_{beob} m/sek	v_{ber} m/sek
Quecksilber	20	1450	13,6	201	1431	1470
Toluol	25	321	0,861	92	1305	1350
Anilin	25	426	1,017	93	1638	1600
Helium	–269,1	–267,9	0,125	4	180	210
Wasserstoff	–252,7	–239,9	0,071	2	1127	1590
Tetrachlorkohlenstoff	25	283	1,584	154	921	860

Mit Ausnahme von Wasserstoff liegen die Werte einigermaßen brauchbar. Dabei variieren die Dichte ϱ im Verhältnis 1 : 200, das Molekulargewicht M im Verhältnis 1 : 100 und der Ausdruck $(T_k\text{-}T)$ im Verhältnis 1 : 1000, während die kritischen Temperaturen selbst zwischen —268° C und +1450° C liegen.

S. Sudgen führte auf Grund der empirischen Gleichung von D. B. Mac Leod die Funktion des Parachors $P = \sigma^{1/4} M/\varrho$ ein, worin M das Molekulargewicht bedeutet und die Dampfdichte gegenüber der Dichte der flüssigen Phase vernachlässigt ist. Der Parachor einer Verbindung läßt sich additiv aus den Atomparachoren unter Berücksichtigung verschiedener Bindungsinkremente berechnen. Er stellt eine dem Nullpunktsvolumen der Flüssigkeiten unmittelbar proportionale Größe dar. Durch Einführung der σ-ϱ-v-Funktion läßt sich σ eliminieren, und man erhält eine Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit einerseits und Dichte, Molekulargewicht, sowie Parachor andererseits:

$$v = 136\,\varrho^2\,(P/M)^{8/3}$$

Die Abweichungen von dieser Funktion (berechnete gegenüber beobachteter Schallgeschwindigkeit) bleiben meist unter 10%.

Der große Umfang, in dem die σ-ϱ-v-Funktion Gültigkeit hat, läßt es möglich erscheinen, mit ihrer Hilfe die Oberflächenspannung fester Stoffe wenigstens der Größenordnung nach zu ermitteln. Da außerdem bei festen Stoffen zwischen Schallgeschwindigkeit v (m/sek) und Elastizitätsmodul E (kg/mm²) die Beziehung $v = 100\sqrt{E/\varrho}$ besteht, erhält man durch Substitution die zusätzliche Funktion

$$\sigma = 0{,}63\,\varrho^{1/4}\,E^{3/4}\ (\text{dyn/cm})$$

Die folgende Tabelle 3 gibt einige Beispiele auf diesem Wege ermittelter σ-Werte.

Tabelle 3
Aus Schallgeschwindigkeit bzw. Elastizitätsmodul und Dichte berechnete Oberflächenspannung von festen Stoffen

	v m/sek	E kg/mm²	ϱ g/cm³	σ dyn/cm
Iridium		53 000	22,4	5 000
Wolfram		37 000	19,3	3 600
Aluminiumoxyd	9 600		3,9	2 300
Platin		17 000	21,4	2 100
Eisen	5 100		7,9	1 800
Gold	2 100		19,3	1 200
Messing		9 000	8,4	1 000
Zink	3 700		7,1	1 000
Silber	2 700		10,5	930
Quarzglas	5 400		2,6	650
Cadmium	2 300		8,6	600
Wismut	1 800		9,8	470
Marmor	3 800		2,7	400
Blei	1 300		11,3	330
Graphit		840	2,1	120
Paraffin	1 300		0,9	27
Wachs	860		0,9	14

Die Werte schließen sich zum Teil recht gut an diejenigen für geschmolzenes Material an. So hat Gold bei 1200° C: 1120 dyn/cm, Silber bei 1000° C: 920 dyn/cm, Wismut bei 270° C : 380 dyn/cm, Zink bei 419° C : 760 dyn/cm etc. Auch die niederen Homologen des Paraffins bei Zimmertemperatur wie Hexan mit 17 dyn/cm und Octan mit 20 dyn/cm reihen sich gut an den Wert für festes Paraffin an.

Kristalle, die in verschiedenen Richtungen verschiedene Schallgeschwindigkeiten bzw. verschiedenen Elastizitätsmodul besitzen, haben konsequenterweise entsprechend verschiedene σ-Werte. So beträgt der E-Modul für Quarz in der X-Achse 8700 kg/mm², in der Y-Achse 7900 kg/mm². Daraus errechnen sich die Oberflächenspannungen zu $\sigma = 720$ dyn/cm bzw. 680 dyn/cm.

Bei Kenntnis der Oberflächenspannung läßt sich nunmehr auch der Kapillardruck im festen Aggregatzustand ermitteln. Dieser ist cet. par. dem Krümmungsradius umgekehrt proportional. Er wirkt sich demnach auch beim makroskopischen Kristall an jeder Kante in dem Sinne aus, daß er diese entgegen den Gitterkräften abzurunden versucht. Während er bei einer mathematischen Kante ∞ ist, beträgt er z. B. bei einer Oberflächenspannung von 500 dyn/cm und einem Krümmungsradius von 1 mμ noch ca. 10 000 at, bei 10 mμ ca. 1000 at etc. Der Effekt liegt übrigens an der Grenze elektronenmikroskopischer Sichtbarkeit. Im Falle des Iridiums mit seinem größten bekannten σ-Wert von 5000 dyn/cm ist der Kapillardruck demnach eine Größenordnung höher als im voranstehenden Beispiel. Er beträgt bereits bei einem Krümmungsradius von 0,1 mm ca. 1 at und steigt bis auf 100 000 at bei einem Krümmungsradius von 1 mμ.

Es ist also anzunehmen, daß alle realen Kristallkanten in der Größenordnung des mμ abgerundet sind. Die Auswirkungen des Kapillardruckes nehmen zu, wenn man zu dispersen Systemen übergeht. U. a. müssen alle hemimorphen Kristalle, z. B. Turmalin, in dispersem Zustand durch den Kapillardruck piezoelektrisch erregt werden, während in anderen Fällen durch die Symmetrie der Eigenschaften im allgemeinen kein elektrisches Moment entsteht. Diese „Piezopolarisation" muß auf Adsorption und Solvatation, auf Eignung derartiger Systeme als aktive Füllstoffe etc. von Einfluß sein. Die Piezopolarisation hochdisperser Systeme kann Anlaß zu einer Kettenbildung geben. Auch ist zu diskutieren, ob die „Plastizität" von Schlämmen im Zusammenhang damit steht. Hierauf wird in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

Das den hohen σ-Werten fester Stoffe entgegengesetzte Extrem findet man bei der Oberflächenspannung von Gasen, wie man sie aus der σ-ϱ-v-Funktion errechnen kann. Ihre Realität ist in gleicher Weise begründet wie etwa die Grenzflächenspannung mischbarer Flüssigkeiten. Auch zeigt die Tatsache, daß es durch die kritischen Erscheinungen möglich ist, eine Flüssigkeit kontinuierlich in ein Gas überzuführen und umgekehrt, daß die Oberflächenspannung nicht an irgend einem Punkte dieses Temperatur-Druck-Bereiches verschwinden kann. Stationäre Strömungen, Wirbelbildung, die Abweichungen von den Gasgesetzen und die Inversionsschichten der Atmosphäre weisen ebenfalls darauf hin.

Der Absolutwert der Oberflächenspannung — aus Schallgeschwindigkeit und Dichte ermittelt — liegt bei den meisten Gasen unter Normalbedingungen in der Größenordnung von 0,005 dyn/cm. Er ist annähernd proportional dem Druck, so daß er bei 10 at ca. 0,05 und bei 100 at ca. 0,5 dyn/cm beträgt.

Die nachstehende Tabelle 4 gibt für einige Gase die Werte der Oberflächenspannung unter Normalbedingungen an:

Tabelle 4
Aus Schallgeschwindigkeit und Dichte berechnete Oberflächenspannung von Gasen

Luft	0,0045 dyn/cm
Wasserstoff	0,0025
Brom	0,0071
Chlor	0,0060
Sauerstoff	0,0050
Helium	0,0034
Argon	0,0061
Kohlensäure	0,0052
Methan	0,0040

Aus der bekannten Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit eines Gases einerseits, dem Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärme, dem Druck p und der Dichte σ andererseits $v = \sqrt{p\varkappa/\varrho}$ und der σ-ϱ-v-Funktion läßt sich unter Elimination der Schallgeschwindigkeit die Beziehung ermitteln

$$\sigma = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \sqrt{\varrho p \varkappa}$$

Aus der analogen Gleichung $v = \sqrt{RT\varkappa/M}$, in der R die Gaskonstante, T die Temperatur und M das Molekulargewicht bedeuten, folgt die weitere Beziehung $\sigma = CM^{1/4}T^{3/4}\varkappa^{3/4}$ in welcher C eine Konstante darstellt

Zusammenfassung

1. Auf Grund einer Beziehung von Leick zwischen Elastizitätsmodul und Konzentration von Gelatinegallerten folgt Proportionalität von Schallgeschwindigkeit und Konzentration.

2. Die Erregungsleitung in Nerven erfolgt annähernd mit der ihrem Elastizitätsmodul entsprechenden Schallgeschwindigkeit.

3. Elastische Lösungen solvatisierter Kolloide haben entsprechend ihrem kleinen Elastizitätsmodul eine kleine nur wenige m/sek betragende Schallgeschwindigkeit neben der großen ihres Dispersionsmittels.

4. Gasdispersionen haben nach Wood bei mittleren Konzentrationen infolge ihrer Kompressibilität extrem kleine Schallgeschwindigkeiten.

5. Zwischen Schallgeschwindigkeit, Dichte und Oberflächenspannung besteht bei Flüssigkeiten die empirische Beziehung

$$\sigma = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \varrho v^{3/2}.$$

6. Durch die bekannten Beziehungen zwischen Schallgeschwindigkeit und Kompressibilität einerseits sowie Elastizitätsmodul andererseits läßt sich diese eliminieren, wodurch Relationen zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität bzw. Elastizitätsmodul resultieren.

7. Die gefundene σ-ϱ-v-Funktion gestattet die Einführung der Schallgeschwindigkeit in die Eötvössche Regel und in die Parachor-Funktion.

8. Die σ-ϱ-v-Funktion läßt Schlüsse auf die Größe von Oberflächenspannung und Kapillardruck bei festen Stoffen zu.

9. Bei allen Kristallen muß der Kapillardruck Abrundung der Kanten bewirken, bei hemimorphen Kristallen außerdem elektrische Piezomomente erregen.

10. Die σ ϱ-v-Funktion läßt Schlüsse auf die Größe der Oberflächenspannung von Gasen ziehen. Diese liegt unter Normalbedingungen in der Größenordnung von 0,005 dyn/cm und ist dem Druck annähernd proportional.

Voranstehende Arbeit wurde 1947/48 in der CSR ausgeführt. Für das Zustandekommen habe ich der Generaldirektion der Československé Chemické Závody, nár. podn. in Prag zu danken.

Die Zähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische

Von W. Späth, Lustadt/Pfalz

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Februar 1949)

An Hand einfacher Modellvorstellungen wurde kürzlich das Verhalten physikalischer Gemische zu deuten versucht[1]). Diese Überlegungen seien in ihrer Anwendbarkeit auf die mannigfaltigen Erscheinungsformen des Zähigkeitsverlaufs binärer Flüssigkeitsgemische im Folgenden aufgezeigt. Darüber hinaus sei aber auch auf andere Eigenschaften solcher Gemische kurz eingegangen; auf diese Weise sind die für das Zähigkeitsverhalten abzuleitenden Folgerungen auch durch andere Beobachtungen zu stützen. Dies um so mehr, als die Messung der Zähigkeit im Vergleich zu derjenigen anderer Eigenschaften besondere Schwierigkeiten aufweist.

In den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein finden sich folgende Unterscheidungen des jeweiligen Kurvenverlaufs. Zunächst werden Kurven mit positiver und negativer Krümmung unterschieden, dazu kommt der Fall keiner Krümmung, also linearen Verhaltens. Dann werden Kurven mit Wendepunkten genannt, Kurven mit einem Maximum oder einem

[1]) Späth, W.: Referat „Zur Theorie der Lösungen". Hauptversammlung Bunsengesellschaft Stuttgart 1948.

Minimum. Schließlich können in dem Verlauf der Zähigkeit auch singuläre Punkte auftreten.

Der Weg, der hier beschritten werden soll, geht von ganz einfachen Grundannahmen aus, deren Auswirkungen im einzelnen verfolgt werden. Sollten dann durch praktische Messungen ähnliche Kurvenverläufe festzustellen sein, so wird der Versuch unternommen, diese Kurven mit Hilfe der gemachten Annahmen auf einfachste Beziehungen zurückzuführen.

1. Multiplikativer Effekt

Wir setzen gleiche Eigenschaftswerte der beiden Komponenten im reinen Zustand voraus. Die additive Mischungsregel ergibt in diesem Fall als spezifische Eigenschaft einen mit den Komponenten übereinstimmenden Wert. Beide Komponenten verhalten sich also so, als ob die andere nicht vorhanden wäre.

Wir nehmen nun zusätzlich eine gegenseitige Beeinflussung an, deren Größe durch das Produkt der jeweiligen Anteile der beiden Komponenten bestimmt sein möge. Der Anteil der einen Komponente sei hierbei mit x bezeichnet, so daß der zweiten Komponente der Betrag 1—x zukommt. Über die Definition dieser Anteile sei hier noch nichts ausgesagt, es sei lediglich darauf verwiesen, daß heute die mannigfaltigsten Begriffe zur Kennzeichnung der „Konzentration", wie etwa die Gewichtskonzentration, die Volumkonzentration, der Molenbruch in Gebrauch sind, auch Quotientenbildungen, bei denen im Zähler und Nenner Ausdrücke verschiedener Dimension stehen, sind üblich. Der einfachen Schreibweise wegen fassen wir in einem einzigen Faktor f sowohl die Größe der gegenseitigen Beeinflußbarkeit der Komponenten, als auch die Auswirkung dieser gegenseitigen Beeinflussung auf die zu messende Größe zusammen. Für diesen so definierten, multiplikativen Effekt kann demnach die Formel:

$$M = f \; x \; (1 - x)$$

angeschrieben werden.

In Abb. 1 sind einige dieser Kurven 1, 2, 3, 4 für verschiedene Werte von f dargestellt. Ist f = 0, so ist der additive Effekt allein vorhanden, je größer f wird, desto mehr wölben sich diese charakteristischen Kurven empor. Erwähnt sei, daß der Ausdruck $\sqrt{x\,(1-x)}$ einen über der Konzentrationsachse aufstehenden Kreis darstellt. Durch Quadrierung der Ordinaten des Kreises und Multiplikation mit f lassen sich demnach

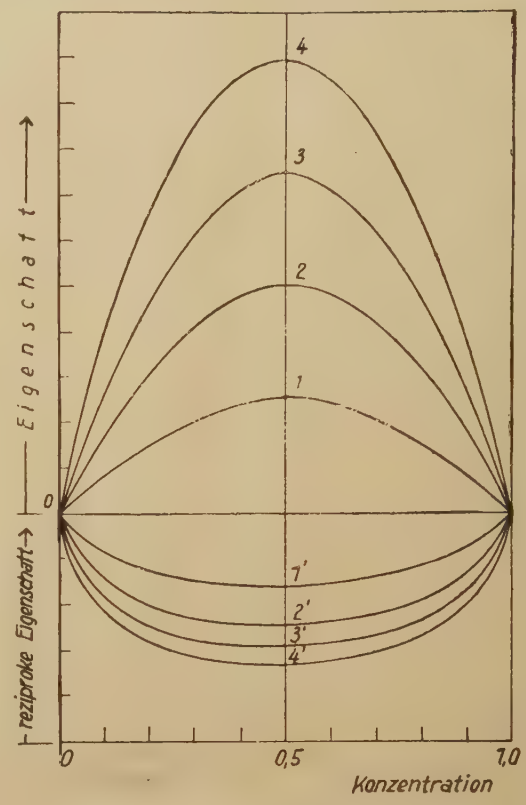


Abb. 1 Darstellung des multiplikativen Effekts

die verschiedenen Kurven des multiplikativen Effekts erzeugen. Umgekehrt sind alle diese Kurven durch entsprechende Transformationen in einen Kreis zu verwandeln.

Es wird vorausgesetzt, daß der multiplikative Effekt additiv zum linearen Verhalten hinzutritt. Wäre man zufällig nicht von dem bisher betrachteten Eigenschaftswert ausgegangen, sondern von dessen Kehrwert, hätte man also statt des Widerstandes die elektrische Leitfähigkeit, oder anstelle der Viskosität die Fluidität zugrunde gelegt, so kann natürlich nur für den einen dieser Begriffe die Additivität der beiden Effekte vorausgesetzt werden. In einem solchen Fall ergeben sich demnach Kurven, 1', 2', 3', 4', die ebenfalls in Abb. 1 zu sehen sind. Diese Kurven werden im Schrifttum mit Kettenlinien verglichen, „aber nicht mit den gewöhnlichen Kurven, in der eine Kette mit gleichschweren Gliedern zwischen ihren Befestigungspunkten hängen würde, sondern einer Kette, deren Gliedermasse mit der Entfernung von den beiden Befestigungspunkten stark abnimmt" (G. Tammann).

Je nachdem man also die eine oder die andere Eigenschaft zugrunde legt, erhält man ganz verschiedene Kurven. Jedenfalls sollte

man beim Auftreten solcher Kettenlinien auch stets die reziproke Kurve bilden. Insbesondere bei dem häufig zu beobachtenden sehr steilen Absturz und anschließendem fast horizontalem Verlauf in der Mulde bedeutet eine geringe Verschiebung der Kurve, wie sie schon durch die Unsicherheit des Zeichnens gegeben ist, eine prozentual große Änderung der Maximalwerte des reziproken Begriffs.

2. Aufteilung in die Komponenten

Im allgemeinen kann der jeweilige Anteil einer Komponenten an dem beschriebenen multiplikativen Effekt nicht messend erfaßt werden. Lediglich die Zusammenwirkung beider Komponenten ist insgesamt feststellbar. Dies hindert jedoch nicht, Überlegungen über die Zusammensetzung des multiplikativen Effekts aus zwei Einzelbestandteilen anzustellen, dies um so mehr, als eine gewisse Vergleichsmöglichkeit auch der „Partiallinien des multiplikativen Effekts" besteht. So ist der Partialdampfdruck von Flüssigkeitsgemischen der Messung zugänglich. Auch die Betrachtung von Mischungen mit sehr verschiedenen Eigenschaftswerten der Komponenten im reinen Zustand liefert ergänzende Hinweise.

Bei idealem Verhalten ist die Frage nach dem Gang der Komponentenanteile sehr einfach zu beantworten. Der Anteil jeder Komponente ist der jeweiligen Konzentration und der spezifischen Eigenschaft proportional. Es ergeben sich also von den Endpunkten der Konzentrationsachse schräg aufsteigende, gerade Linien.

Wie aber ist der Verlauf der entsprechenden Teillinien des multiplikativen Effekts zu denken? Drei Punkte liegen auf jeden Fall fest. An den Konzentrationsenden ist der multiplikative Effekt für beide Partner 0, in der Mitte der Konzentrationsachse dagegen kommt jeder Komponenten aus Symmetriegründen je die Hälfte des Effekts zu.

Im einzelnen suchen wir eine Klärung dadurch zu finden, daß wir den multiplikativen Effekt mit den Teillinien des additiven Effekts „scheeren". Wir setzen also für die beiden Teillinien die Ausdrücke an:

$$x\,[f x(1-x)] \text{ und } (1-x)\,[f x(1-x)]$$

Die Summe dieser beiden Ausdrücke ist offensichtlich stets gleich dem multiplikativen Effekt. Der Verlauf dieser Teillinien ist in Abb. 2 gezeigt.

Die Zuordnung dieser Kurven zu den beiden Komponenten kann nun entweder gleichlaufend oder verschränkt vorgenommen wer-

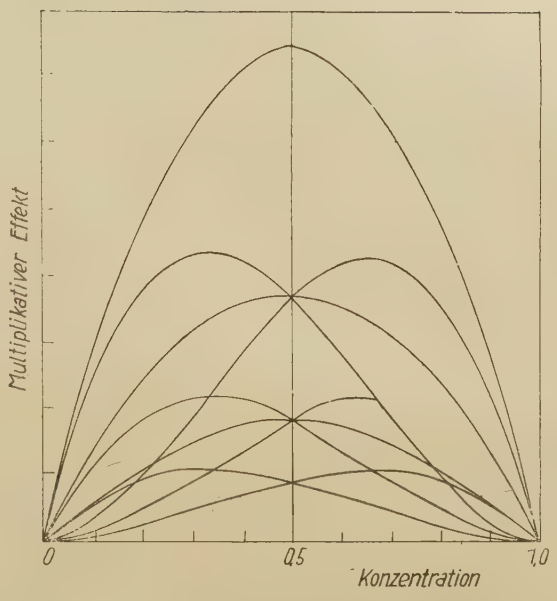


Abb. 2 Teillinien des multiplikativen Effekts für verschiedene Werte von f

den. Bei gleichlaufender Zuordnung steigt die Teillinie der von links nach rechts gezählten Komponenten zunächst langsam an, um erst in der zweiten Hälfte der Konzentrationsachse ihren Höchstwert zu erreichen. Hieran schließt sich ein steiler Abfall unter immer enger werdender Anschmiegung an die Kurve des Gesamteffekts. Bei verschränkter Scheerung ist der Verlauf entsprechend umgekehrt. Die Kurve setzt für kleine Konzentrationswerte der Komponenten sehr steil ein, erreicht bereits in der ersten Hälfte des Konzentrationsbereichs ihren Höchstwert und fällt dann langsam auf Null ab.

Wir setzen nun die Teillinien des additiven und multiplikativen Effekts zusammen. In Abb. 3 sind zunächst die Teillinien des additiven Effekts eingezeichnet. Es sind dies die beiden schräg nach oben steigenden Geraden. Diesen Geraden werden nunmehr die Teillinien des multiplikativen Effekts überlagert. Für gleichlaufende Scheerung steigt die sich ergebende Kurve zunächst unter enger Anschmiegung an die gerade Linie des additiven Effekts hoch, löst sich von dieser allmählich ab, erreicht einen Höchstwert der Abweichung vom geradlinigen Verlauf, der unter entsprechend gewählten Bedingungen zu einem Maximum führen kann, nach dessen Überschreitung die Kurve wieder abfällt und in das Ende der Konzentrationsachse einmündet.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei verschränkter Scheerung, obwohl auch

hier natürlich das Gesamtergebnis das gleiche ist. Die von 0 aus ansteigende Teillinie setzt sofort mit einer von der geraden Teillinie scharf unterschiedenen Steigung ein, erreicht bereits in der ersten Hälfte der Konzentrationsachse die maximale Abweichung vom geradlinigen Verlauf, ohne daß es in dem gezeichneten Beispiel zu einem ausgeprägten Maximum kommt, anschließend nähert sich die Kurve immer mehr der geraden Teillinie.

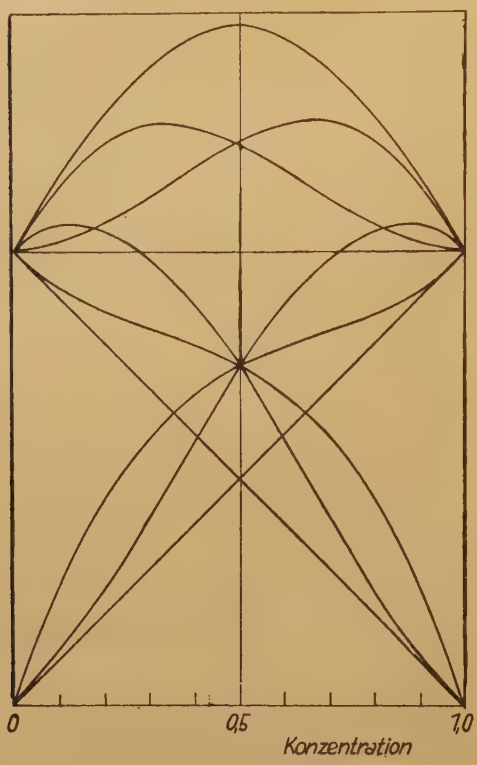


Abb. 3 Zusammensetzung der Teillinien des add. u. mult. Effekt

Gibt man dem Faktor f, von 0 beginnend, immer größere Werte, so bauchen sich die Teillinien immer mehr auf. Entsprechend erhebt sich der multiplikative Effekt immer stärker über der horizontalen Geraden des idealen Verhaltens. Schließlich können auch die Teillinien des multiplikativen Effekts einen Höchstwert erreichen, stets werden sie aber, mit einem Bogen sich der Teillinie des idealen Verhaltens anschmiegend, in den oberen Grenzwert einmünden. Dieses Verhalten der Teillinien entspricht durchaus dem Raoult-van't-Hoffschen Gesetz der Erniedrigung der Dampfdruckspannung von Flüssigkeiten durch Verunreinigungen. Man erkennt aber auch, daß dieses Gesetz nur eine erste Annäherung sein kann, denn sehr schnell machen sich Abweichungen bemerkbar.

Ein ähnliches Gesetz muß also auch in den Fällen angenommen werden, in denen eine Messung der Partialeigenschaften nicht möglich ist.

3. Additiver Defekt

Eine Vernachlässigung ist bei den bisherigen Betrachtungen stillschweigend gemacht worden. Es wurde vorausgesetzt, daß durch das Auftreten des multiplikativen Effekts der additive Effekt nicht beeinflußt wird. Wenn jedoch die Komponenten einer Mischung wenigstens zum Teil in gegenseitige Beziehungen treten, so muß hierdurch eine Rückwirkung auf das additive Verhalten bedingt sein. Denn offensichtlich müssen die Teile, die zu einem multiplikativen Effekt zusammenwirken, für den additiven Effekt ausfallen. Dieser kann also nicht in voller Höhe bestehen bleiben, es muß vielmehr ein „additiver Defekt" auftreten.

Wir nehmen zur Untersuchung dieses Einflusses zunächst an, daß durch das Zusammenwirken der beiden Komponenten eine vollständige Neutralisation der außen meßbaren Eigenschaft erfolgt. Der multiplikative Anteil an der Gesamteigenschaft ist demnach zu Null zu setzen, und der entsprechende additive Defekt muß sich in voller Höhe auswirken. In Abb. 4 sind einige Fälle gezeichnet. Ist zunächst die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten klein, treten also nur wenige Teile in gegenseitige Beziehungen, so biegen sich die zugehörigen Teillinien nur wenig durch, der additive Effekt zeigt eine Einsenkung, deren Verlauf durch den Ausdruck x(1—x) gegeben

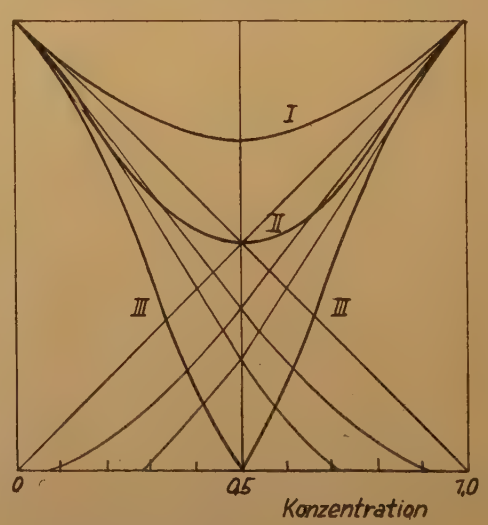


Abb. 4 Konstruktion des additiven Defekts

ist, Kurve I. Findet jedoch eine sehr starke gegenseitige Beeinflussung statt, derart, daß jede im Überfluß vorhandene Komponente die andere kompensiert, so setzt sich der additive Defekt aus den Stücken III der Teillinien zusammen. Der additive Defekt zeigt nunmehr eine nach unten gerichtete Spitze, die bis auf den Wert Null absinkt. Eine Zwischenform zeigt die Kurve II.

Treten nur wenige Teile der beiden Komponenten in gegenseitige Beziehungen, so nimmt also dieser additive Defekt einen ähnlichen Verlauf wie der eigentliche multiplikative Effekt. Da beide Einflüsse einander entgegenwirken, so ist der außen meßbare Verlauf durch die Differenz beider Effekte gegeben, auf jeden Fall wird am grundsätzlichen Verlauf der Kurve nichts geändert, lediglich der Faktor f erscheint nunmehr kleiner.

Bei größer werdendem Defekt dagegen müssen sich mannigfaltige Auswirkungen zeigen. In Abb. 5 wurde z. B. angenommen,

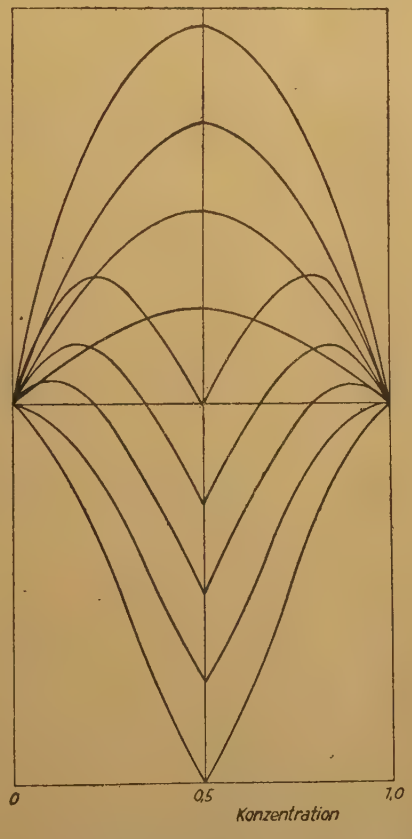


Abb. 5 Zusammensetzung des multiplikativen Effekts und additiven Defekts

daß die beiden Komponenten gemäß der Kurve III in Abb. 4 in gegenseitige Beziehungen treten. Die oben gemachte Annahme, daß hierbei eine Neutralisation eintritt, sei nunmehr fallen gelassen, vielmehr möge ein multiplikativer Effekt auftreten, für den in Abb. 5 verschiedene Größen angenommen sind. Aus der Zusammensetzung der jeweiligen beiden Kurven ergeben sich sehr mannigfaltige Variationen. Die im Grenzfall bis auf die Konzentrationsachse sich senkende Spitze hebt sich allmählich, gleichzeitig erheben sich aber auch die Endstücke der Kurven über die Gerade des idealen Verhaltens. Es entstehen also zunächst ansteigende Kurven mit positiver Abweichung, anschließend fallen sie unter den Normalwert herab, die Abweichung ist jetzt negativ. Die Kurven laufen dann in eine Spitze aus bei 0,5 der Konzentrationsachse, worauf sich spiegelbildlich der gleiche Verlauf in der zweiten Hälfte der Konzentrationsachse anschließt.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß die Eigenschaften der beiden Komponenten im reinen Zustand einander gleich sind. Lassen wir diese Voraussetzung fallen, so ergeben sich sehr durchgreifende neue Transformationen, worauf jedoch hier nicht eingegangen sei. Nur soviel sei hier erwähnt, daß für stärkere Unterschiede der beiden Eigenschaften, der Gesamtverlauf immer mehr dem Bild von Partiallinien ähnelt. Die Kurven zeigen zunächst ein aus der Mitte gerücktes Maximum, wobei die eine Flanke eine Einbuchtung erfährt.

Ferner wurde bisher von der Konzentration schlechthin gesprochen. Da die gemachten Ableitungen nur für eine „richtig" gewählte Maßbezeichnung der Konzentration Gültigkeit besitzen können, müssen sich für alle anderen Konzentrationskennwerte weitere mehr oder weniger stark ausgeprägte Verzerrungen zeigen.

Und nehmen wir schließlich noch hinzu, daß anstelle eines Begriffes stets auch dessen Kehrwert in allen diesen Beziehungen auftreten kann, so ergibt sich damit eine große Fülle von Variationsmöglichkeiten.

Hier sei jedoch auf diese theoretisch konstruierbaren Fälle nicht weiter eingegangen, vielmehr sei die Auswertung der bisher angestellten Überlegungen zunächst schematisch, hierauf an verschiedenen praktischen Beispielen aufgezeigt.

4. Auswertung von Versuchsreihen

Zur allgemeinen Behandlung nichtidealer Mischungen und Lösungen wurde mehrfach, besonders im englischen Schrifttum, ein sogenannter Aktivitätskoeffizient eingeführt.

„Hierbei werden die idealen Grenzgesetze über das ganze Gebiet ausgedehnt, doch in der Weise, daß die einzelnen experimentell direkt oder indirekt bestimmbaren Variablen, z. B. der osmotische Druck oder die Konzentrationen mit Faktoren versehen werden, die selbst mit der Konzentration veränderlich sind und die sämtliche Abweichungen vom idealen Verhalten (Eucken)[2]) erfassen."

Im Gegensatz hierzu wird im Folgenden angestrebt, die Abweichungen vom idealen Verhalten durch einen einzigen Faktor f zu erfassen, der also über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg konstant angesehen wird, wobei jedoch nicht die Bezugnahme auf die Konzentration, sondern auf das Produkt der Konzentrationen der beiden an der Mischung teilnehmenden Komponenten als entscheidend angesehen wird.

Wenn also bei irgendwelchen Messungen einer Eigenschaft über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg die Abweichungen vom idealen, geradlinigen Verlauf festgestellt sind, so wird angesetzt:

$$f = \frac{M}{x(1-x)}$$

Der jeweilige Betrag der Abweichung wird mit dem zugehörigen Produkt der Konzentrationen dividiert, und dieser Wert soll sich also als konstant erweisen.

Wir spalten ferner den multiplikativen Effekt in zwei Teile, indem wir diesen einmal durch x, dann durch 1—x dividieren. Hierdurch müssen zwei gerade Linien zu erhalten sein, die aus den Enden der Konzentrationsachse schräg aufsteigen. Diese beiden Geraden münden also in Ordinatenabschnitte ein, die den Faktor f kennzeichnen. Allerdings sind die beiden Endpunkte selbst nicht zu bestimmen, da hier die Quotientenbildung die unbestimmte Form 0/0 annimmt.

Man kann diese Operation auch folgendermaßen auffassen. Wenn M die jeweilige Größe der Abweichung von der Linearität ist, so kann durch Division mit x derjenige Anteil bestimmt werden, der auf die Einheit der ersten Komponenten entfällt. Dieser Anteil ist also M/x, entsprechend für die zweite Komponente M/1—x.

Zunächst sei ein ganz einfacher Fall betrachtet. Abb. 6 stellt den Volumeffekt von unpolaren Flüssigkeiten, die weder Übermoleküle noch Molekülverbindungen bilden, nach Messungen von Dunken[3]) dar. Die Kurven zeigen demnach wenigstens ungefähr den in Abb. 1 abgeleiteten Verlauf. Aus der Kurve 3 wurde zunächst für jeden Konzentrationswert die Abweichung M vom idealen Verhalten ausgemessen und durch das zugehörige Konzentrationsprodukt dividiert. Die so erhaltenen Werte zeigt Tab. 1 für die Kurve 3.

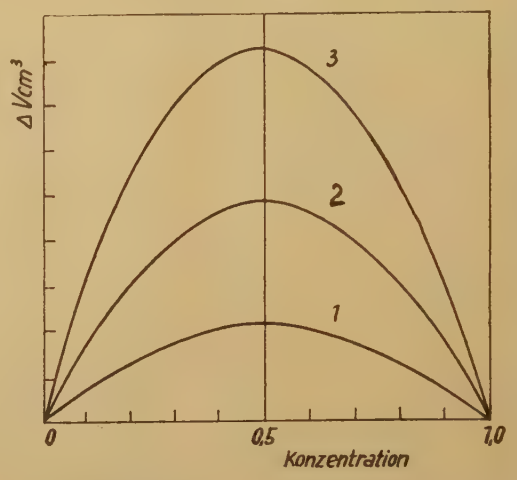


Abb. 6. Volumeffekt unpolarer Flüssigkeitsgemische (Dunken)

Tabelle 1

Konzentration	Konzentrationsprodukt	Faktor f
0,1	0,09	3,33
0,2	0,16	3,38
0,3	0,21	3,36
0,4	0,24	3,33
0,5	0,25	3,33
0,6	0,24	3,31
0,7	0,21	3,31
0,8	0,16	3,28
0,9	0,09	3,21

In diesem einfachen Fall hat sich demnach eine befriedigende Konstanz des errechneten Faktors ergeben.

Versuchen wir anschließend einen ein wenig komplizierteren Fall, bei dem die Eigenschaften der Komponenten im reinen Zustand nicht einander gleich sind. In Abbildung 7 ist die durchschnittliche Molwärme von Mischungen des Systems Chloroform-Äthyläther für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Unterschiede der reinen Komponenten sind zwar nicht erheblich, aber immerhin merklich. Die Abweichungen von der Linearität sind in Abb. 8 eingetragen. Diese Kurven sind nun hier im einzelnen ausgewertet worden, das Ergebnis

[2]) Eucken, A.: Lehrbuch der chemischen Physik (Leipzig 1930).

[3]) Dunken, W.: Z. phys. Chem. B 53, 264, (1942).

zeigt Abb. 9. Der Faktor f wird durch die eingezeichneten horizontalen Geraden jeweils gekennzeichnet, ebenso sind die geraden Linien der Teileffekte eingezeichnet. Der Einfluß der ungleichen Komponenteneigenschaften ist also hier noch zu vernachlässigen.

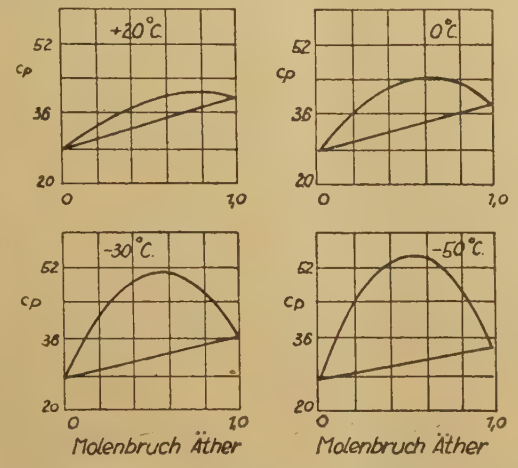


Abb. 7 Durchschnittliche Molwärme von Chloroform-Äthyläther (aus Eucken)

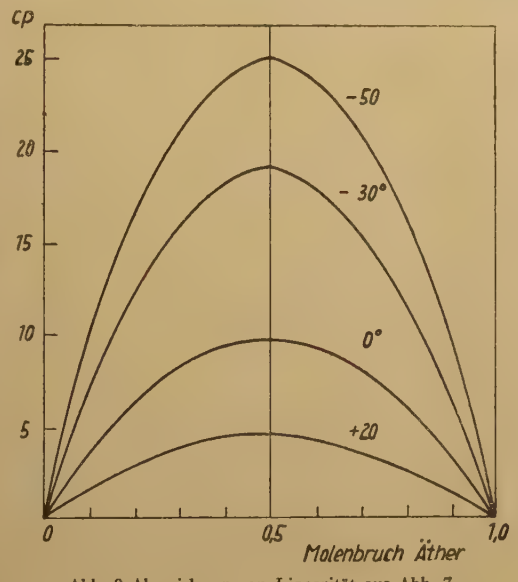


Abb. 8 Abweichung von Linearität aus Abb. 7

Auch zahlreiche andere Eigenschaften lassen sich in dieser Weise behandeln, diese beiden Beispiele mögen hier jedoch genügen. Jedenfalls dürften sie gezeigt haben, daß in einfachen Fällen die Abweichungen von der Linearität durch einen einzigen Faktor f mit genügender Genauigkeit beschrieben werden können. Hingewiesen sei noch darauf, daß in diesem letzten Beispiel als Konzentrationsmaß der Molenbruch benutzt wird.

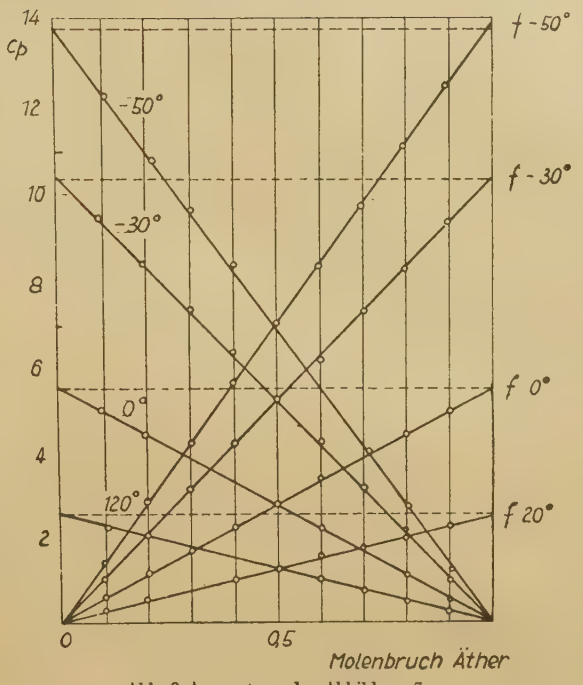


Abb. 9 Auswertung der Abbildung 7

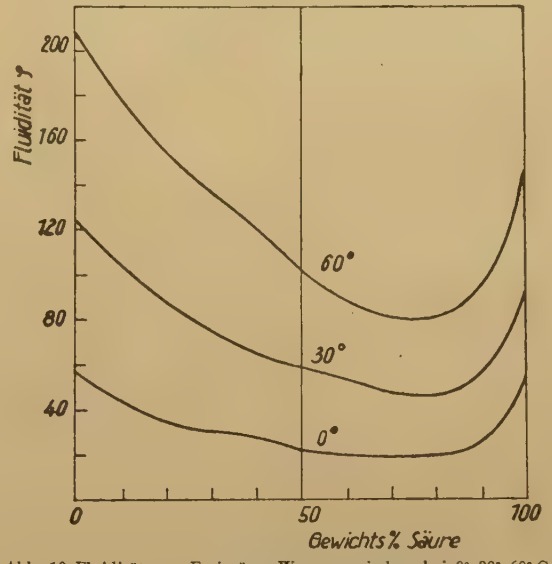


Abb. 10 Fluidität von Essigsäure-Wassergemischen bei 0°, 30°, 60° C (Bingham)

Nach diesen Vorbereitungen wenden wir uns nun dem eigentlichen Thema, der Zähigkeit von Flüssigkeitsgemischen zu.

5. Fluidität von Essigsäure-Wassergemischen

Als Grundlage für die Aufzeigung der praktischen Auswertung sei im Folgenden die Fluidität von Essigsäure-Wassergemischen nach einer in den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein veröffentlichten Zusammenstellung

von Bingham gewählt. Die Angaben sind hier in „Fluidität" gemacht, da dieser Ausdruck heute bevorzugt wird. Für drei verschiedene Temperaturen ist der Verlauf dieser Fluidität in Abb. 10 dargestellt, und zwar für 0°, 30° und 60° C. Die Kurven zeigen einen recht verwickelten Verlauf, sie fallen sämtlich mit zunehmendem Anteil der Säure zunächst langsam ab, zeigen hierbei eine kleine Einbuchtung, erreichen schließlich ein Minimum und steigen dann steil zum Endwert hoch. Von vornherein erscheint es hoffnungslos, ein einfaches Grundgesetz erkennen und durch einen einzigen Faktor den gesamten Verlauf wiedergeben zu wollen.

Da bei den vorangegangenen theoretischen Betrachtungen stets von kuppenförmigen Kurven ausgegangen wurde, liegt es nahe, zunächst die Kurven der Abb. 10 in Reziprokwerte der Fluidität, also in Viskosität umzurechnen. Dies ist in Abb. 11 geschehen. Auch diese Kurven zeigen einen

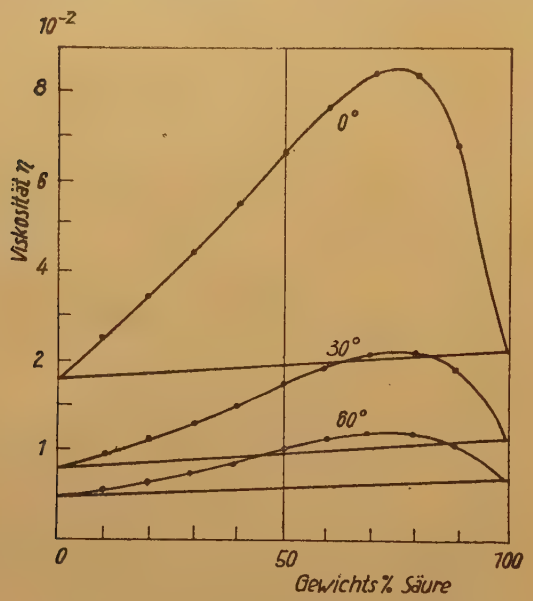


Abb. 11 Umrechnung der Abbildung 10 in Viskosität η

sehr verwickelten Verlauf. Sie steigen zunächst an, zeigen hierbei eine ähnlich den Originalkurven verlaufende kleine Wellung, erreichen weit oberhalb der Mitte der Konzentrationsachse ihren Höchstwert und fallen dann steil zum Endwert ab. Zunächst scheint durch diese Umrechnung nicht viel gewonnen zu sein.

Als Konzentrationsmaß ist bei diesen Kurven das Gewichtsverhältnis angegeben. Eine Umrechnung in Volumprozente verspricht nichts Entscheidendes, da sich hierbei nur wenig abweichende Werte ergeben. Im Hinblick auf die sehr verschiedenen Molekulargewichte von Essigsäure und Wasser verspricht aber die Umrechnung in Molenbrüche eine durchgreifende Transformation der Kurven. Merkwürdigerweise findet man bei solchen Zähigkeitsmessungen entweder Gewichtsprozente oder auch Volumprozente, die Angabe des jeweiligen Mischungsverhältnisses in Molenbrüchen dagegen wird leider vernachlässigt. Diese Umrechnung der Gewichtsprozente in Molenbrüche ist nun in Abbildung 12 vorgenommen worden. Da hier nur die Abweichungen von der Linearität interessieren, wurden gleichzeitig diese Abweichungen allein aufgetragen.

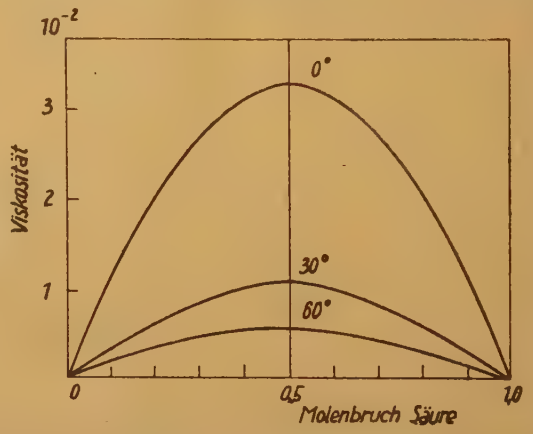


Abb. 12 Abweichungen der Viskosität von der Linearität in Abhängigkeit vom Molenbruch

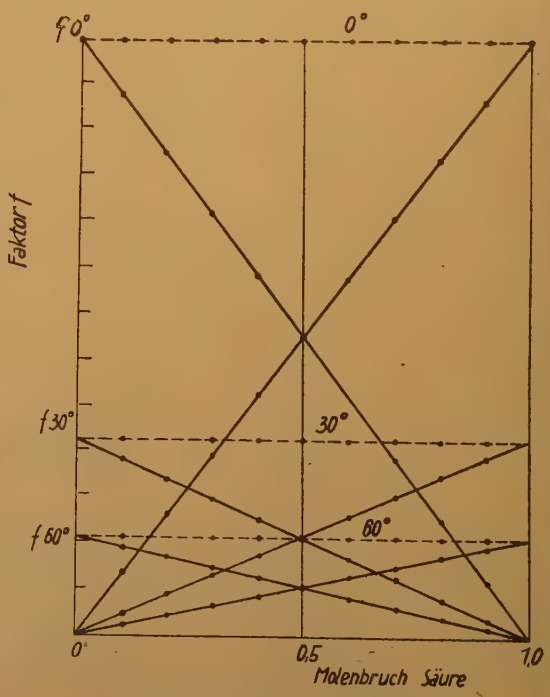


Abb. 13 Auswertung der Abbildung 12

Durch diese Transformation sind grundlegende Änderungen der Kurven eingetreten. Sie zeigen einen sehr regelmäßigen Verlauf, insbesondere liegt der jeweilige Höchstwert mit guter Annäherung stets gerade beim Molenbruch ½. Damit ist aber ein entscheidender Schritt vorwärts getan.

Wir versuchen zunächst, ob durch Division des jeweiligen Betrages der Abweichungen von der Linearität durch das zugehörige Konzentrationsprodukt ein konstanter Faktor zu erhalten ist. Diese Division ist in Abb. 13 dargestellt. Für alle drei Temperaturen liegen die so erhaltenen Werte von f auf je einer horizontalen Geraden. Die Abweichungen im einzelnen sind so gering, daß sie innerhalb der Zeichengenauigkeit liegen.

Für die niedrigste Temperatur von 0° seien die Zahlenwerte im einzelnen angegeben, wobei sich folgende Tabelle ergibt:

Tabelle 2

Konzentration	Konzentrationsprodukt	Faktor $f \cdot 10^{-2}$
0,1	0,09	2,58
0,2	0,16	2,55
0,3	0,21	2,58
0,4	0,24	2,60
0,5	0,25	2,58
0,6	0,24	2,59
0,7	0,21	2,58
0,8	0,16	2,55
0,9	0,09	2,55

Der Faktor f gibt also in diesem Fall denjenigen Betrag der Viskosität an, bezogen auf das Konzentrationsprodukt 1, der durch den multiplikativen Effekt zusätzlich zum linearen Idealverhalten tritt. Seine Dimension ist $cm^{-1} g s^{-1}$. Da der Betrag des Konzentrationsproduktes jedoch höchstens 0,25 erreichen kann, ist es vorteilhaft, den Faktor f auf diesen maximal möglichen Betrag zu beziehen, die Werte sind dann entsprechend mit 4 zu multiplizieren.

Wie die Tabelle 2 zeigt, sind die Schwankungen des so errechneten Faktors f sehr gering. Damit dürfte aber der Beweis erbracht sein, daß die zunächst so verwickelten Kurven der Abb. 10 in ein ganz einfaches Grundgesetz zu überführen sind. Grundlegende Voraussetzung hierfür ist, daß man diesen Faktor f nicht wie andere „Aktivitätskoeffizienten" auf die Konzentration, sondern auf das jeweilige Konzentrationsprodukt bezieht.

Wir können nun auch den jeweiligen, multiplikativen Effekt durch die beiden Konzentrationswerte x, bzw. 1—x dividieren, wodurch die in Abb. 13 ebenfalls eingezeichneten, schräg aufsteigenden geraden Linien erhalten werden. Die einzelnen Meßpunkte liegen sehr gut auf diesen Geraden.

Hier sei noch die dritte Kontrollmöglichkeit kurz aufgezeigt. Zunächst wird aus den einzelnen Werten der Abweichung von der Linearität die Quadratwurzel gezogen. Ist für den multiplikativen Effekt der Ausdruck f x(1—x) maßgebend, so liegen die so gewonnenen Werte auf einem Kreis, bzw. auf Ellipsen, die aber durch eine einfache Transformation in Kreise überführt werden können.

Gemäß Abb. 14 wurde als Kontrollkreis ein über der Konzentrationsachse als Durchmesser stehender Kreis gewählt. Für alle drei Temperaturen liegen die Endpunkte dieser so reduzierten Ordinatenabschnitte auf dem Kreis.

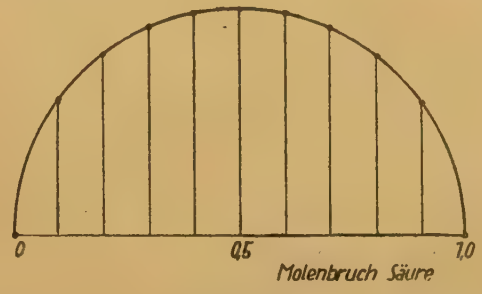


Abb. 14 Transformation der Wurzeln aus den Abweichungen liegen auf einem Kreis

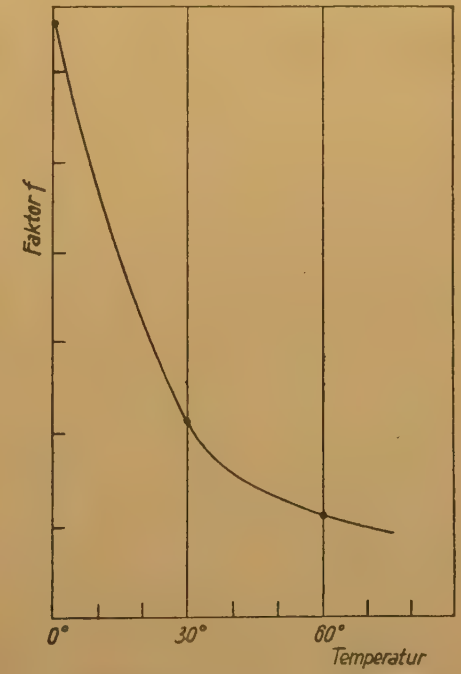


Abb. 15 Abhängigkeit des Faktors f von der Temperatur

Abschließend ist in Abb. 15 der Verlauf des Faktors f in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Die Kurve fällt demnach mit steigender Temperatur sehr steil ab und biegt anschließend in einen flacheren Auslauf ein.

Dieses Beispiel möge hier genügen. Es zeigt, daß durch passende Transformationen auch sehr verwickelte Abhängigkeiten der Fluidität, bzw. der Viskosität von Flüssigkeitsgemischen auf einfachste Grundgesetze zurückzuführen sind. Selbstverständlich treten bei anderen Mischungen zusätzliche Komplikationen ein, zu deren Deutung weitere Annahmen gemacht werden müssen. Die einleitenden, theoretischen Überlegungen haben aber gezeigt, daß sehr verwikkelte Formen entstehen können, wobei selbst singuläre Punkte in ihrer Entstehungsweise zu deuten sind. Es kann natürlich nur von Fall zu Fall entschieden werden, welche Schritte zur Entzerrung unternommen werden müssen, welche Einflüsse also im einzelnen zusammenwirken.

Wissenschaftliche und Technische Sammelberichte

Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen

Von Kurt Brass (Lindau)

(Eingegangen am 28. Mai 1949)

A. Fasern pflanzlicher Herkunft
- I. Baumwolle
  1. Baumwollfaser (Zellulosefaser)
  2. Schädlinge der Baumwolle und ihre Bekämpfung
  3. Bäuchen und Bleichen
  4. Mercerisieren
  5. Waschen, Seifen, Textilhilfsmittel
  6. Zustandekommen von Färbungen
  7. Färbeverfahren
  8. Farbstoffe
  9. Ausrüstung
  10. Druckerei
- II. Bastfasern (Flachs, Hanf, Ramie, Jute). Soweit tunlich in der gleichen Unterteilung
- III. Kunstseide, Zellwolle
  1. Herstellung
  2. Faser
  3. Schädlinge
  4. Bleichen, Waschen
  5. Zustandekommen von Färbungen
  6. Färbeverfahren, Farbstoffe
  7. Ausrüstung
- IIIa. Azetatkunstseide
  1. Herstellung
  2. Faser
  3. Färbeverfahren, Farbstoffe
  4. Ausrüstung
- IIIb. Weitere Kunstseiden

B. Fasern tierischer Herkunft
- I. Schafwolle
  1. Wollfaser
  2. Schädlinge der Wolle
  3. Waschen, Bleichen, Chloren
  4. Besondere Verrichtungen (gegen Filzen, Schrumpfen)
  5. Zustandekommen von Färbungen
  6. Färbeverfahren
  7. Farbstoffe
- II. Naturseide
  1. Seidenfaser
  2. Entbasten
  3. Beschweren
  4. Färben
  5. Avivieren

C. Fasern mineralischer Herkunft
Glasfaser

A. Fasern pflanzlicher Herkunft
I. Baumwolle

1. Baumwollfaser (Zellulosefaser)

In den Ver. Staat. v. Amerika wurde angeblich eine Baumwollpflückmaschine gebaut, die 60mal schneller pflücken soll, als der Mensch. Die Richtigkeit dieser Zeitungsnachricht vorausgesetzt, würde dies eine gewaltige Umwälzung in jeder Hinsicht bedeuten. Denn obwohl seit 1850 schon 800 Patente auf Pflückmaschinen erteilt wurden, arbeitete doch keine so wirtschaftlich, daß sie eine allgemeine Anwendung verbürgt hätte[1]). — Die Anteile amorpher und krystallinischer Substanz in der Zellulosefaser[2]) hat man früher etwa gleich groß geschätzt. Eine genauere Schätzung führte dann für native Fasern zu 55—60% für den krystallinischen Anteil. In Anbetracht der Wichtigkeit dieser physikalischen Größen hielten die Verfasser die Auswertung des Röntgendiagramms auf das quantitative Verhältnis von krystallisierter zu amorpher Substanz für geboten. Sie erfolgt nach einer besonderen Methodik. Danach ergab eine Kupferkunstseide (1,67 den) einen krystallisierten Anteil von nur 40±10%. — Für die Struktur der Zellulose (und auch der Proteinfasern) sind die Feststellungen beachtlich, daß die Röntgen-Interferenzen von natürlicher Zellulose nach einstd. Mahlen in der Schwingmühle[3]) verschwinden und daß bei der Walzenpressung[4]) Zellulosefäden verkürzt (Fäden aus Eiweiß jedoch verlängert) werden. — Farbige Baumwolle. In Fachzeitschriften[5]) tauchte die Mitteilung auf, daß russische und ägyptische Pflanzer farbige Baumwolle (khaki, braun und dunkelgrün) züchten und anbauen, die gegenüber dem Sonnenlicht vollkommen unempfindlich ist. Da der Baumwollsame selbst mit einer kurzfasrigen gelben, braunen oder schmutziggrünen Baumwolle umgeben ist, hat sich also der Züchter diese Präformation zu Nutze gemacht. Übrigens weiß man, daß die

[1]) H. B. Brown, Cotton. History, Species, Varieties usw., 2. Aufl., S. 382 (New York 1938).
[2]) L. Flaschner u. W. Kast, Naturwiss. **34**, 57 (1947), s. a. Kast, Angew. Chem. **61**, 153 (1949).
[3]) E. Steurer, Textilber. **29**, 127 (1948).
[4]) W. Bobeth, Textilber. **29**, 156 (1948).
[5]) z. B. Textilber. **29**, 35 u. 177 (1948).

ägyptische Baumwolle hellbraun und asiatische Baumwollen rotgelb sind (Nankingstoffe). — Für den Nachweis der Reife der Baumwolle[6]) verwenden Ch. F. Goldthwait u. Mitarb. ein Gemisch zweier direkt ziehender Farbstoffe (rot u. grün) mit dem sich die reifen (dickwandigen) Fasern rot, die unreifen (dünnwandigen) grün färben. Reife und unreife Fasern fanden sich in allen Baumwollmustern gleichzeitig. Die angewandten Farbstoffe sind ohne Zweifel solche, deren Dispersitäten zu den submikroskopischen Kapillarräumen (der reifen, bzw. der unreifen Baumwolle) entsprechend der Färbeweise und der Menge und Art des zugesetzten Elektrolyten, in einem besonders günstigen Verhältnis stehen. Zur Bestimmung der Reife wurde aber auch Indanthrenbrillantviolett vorgeschlagen[7]), das tote Baumwolle nicht färbt. In den meisten Lehrbüchern wird die unreife Baumwolle als tote bezeichnet. Es fragt sich, ob dies zutreffend ist und ob unreife Baumwolle noch zu normaler heranzureifen vermag oder ob ihr Zustand ein endgültiger ist. Nur wenn das letztere zutrifft, dann erst könnte man von toter Baumwolle sprechen. Vielleicht besteht der Unterschied aller dieser Baumwollen nur in verschiedenem Polymerisationsgrad (DP). — M. A. Grimes bestimmte die Reife der Baumwolle[8]), bzw. Dicke der Zellwände, sowohl mittels des Polarisationsmikroskops, als auch nach der Natronlaugenmethode. Regen und starke Bewässerung führen zu mehr unreifen Fasern. Länge, Feinheit und Unreife scheinen in einem engeren Zusammenhang zu stehen. — Aus übermikroskopischen Aufnahmen erkannten G. V. Schulz und E. Husemann, daß sich die Periodizität[8a]) der Kettenmolekeln von natürlicher Zellulose in eine Periodizität der Faserstruktur fortsetzt. — A. Frey-Wyssling u. K. Mühlethaler haben durch Anwendung von Überschallwellen (Frequenz 10 000 Hertz) die Baumwollfaser (auch Ramie, Flachs, Hanf) in Fibrillen aufgelöst[9]). Diese zeigten im Elektronenmikroskop mikrofibrillare Struktur: sie sind in mizellare Stränge aufgesplittert, welche aus etwa 100 Zellulose-Kettenmolekeln bestehen. Es wird angenommen, daß noch kleinere Einheiten vorhanden sind, und daß es überhaupt kein eindeutig bestimmtes Einheitsteilchen von einheitlicher Größe unter den Zellulose-Kettenmolekeln als eine chemische Einheit gibt. — L. E. Heßler und Mitarbeiter[10]) untersuchten Baumwollfasern, die beim Öffnen der Kapseln gesammelt und unter Vermeidung direkten Sonnenlichts getrocknet wurden. Ihre Eigenschaften (Spiralstruktur, DP, Feinheit, Länge) setzte man in Beziehung zu dem Festigkeitsindex von Preßley, als auch untereinander. Man erhielt so gewisse kennzeichnende Beziehungswerte r. Spiralstruktur und DP, gaben die höchsten r-Werte. Es wird geschlossen, daß die Länge der Zellulosemolekel ein bedeutender Faktor der physikalischen Eigenschaften der Baumwolle ist. — Der grundsätzlich verschiedene Aufbau von natürlicher Zellulosefaser I (Baumwolle, Ramie) und künstlicher II (Kunstseide) wurde von H. Staudinger und Mitarb. an Zellulosenitratfasern aus I und II untersucht[11]), indem deren Polymerisationsgrad (DP), Reißfestigkeit, Knickfestigkeit und Quellwert vergleichend gemessen wurden. I ist nicht nur durch die Länge seiner Fadenmolekeln, sondern auch durch deren besondere spiralige Anordnung vor II ausgezeichnet, woraus sich ihre größere Querfestigkeit und ihr kleinerer Quellwert erklären. Flachszellulosefaser verhält sich anders als I und es wird angenommen, daß zwar die Zellulosen der verschiedenen Pflanzenarten als ein aus β-glukosidisch verbundenen Glukoseresten aufgebautes Polysaccharid anzusehen sind, daß sie sich aber durch feine Unterschiede ihres Aufbaus unterscheiden.

2. Schädlinge der Baumwolle und ihre Bekämpfung

M. Nopitsch zeigte, daß der Einfluß, den Schweiß auf den Verlauf der Schädigung von (Wolle), Baumwolle und Zellwolle durch saprophyte Bakterien (bacillus mesentericus)[12]) ausübt, abhängig ist von der Wasserstoffionenkonzentration und zwar für Baumwolle und Zellwolle wesentlich schwächer als für Wolle. Die optimale Wirkung erfolgt bei p_H 8,5, während p_H 5,0—4,5 die Wirkung hemmt. Baumwolle ist anfälliger für bakterielle Angriffe als Zellwolle. Nach C. R. Wickard wird Baumwolle gegen Mehltau und Schimmel widerstandsfähig[13]), wenn man sie mit der Lösung einer wasserlöslichen Oxyätherzellulose in einer wäßrigen Kuoxamlösung behandelt, abschleudert, trocknet und dann auf 80° erhitzt. — Von dem Kupfersalz des 8-Oxychinolins verspricht sich G. Benignus[14]) gute Erfolge als fungicider Textilschutz. — Als besten Fäulnisschutz für Baumwollerzeugnisse[15]) empfiehlt in den Ver. Staat. v. Amerika das Southern Res. Laboratory die 20—30proz. Azetylierung der Garne oder Gewebe. — Nach J. D. Guthrie wird aminierte Baumwolle fäulnisbeständig[16]) durch Behandlung mit Lösungen von Natriumbichromat oder Mercurochlorid. — W. L. White u. R. G. H. Siu finden[17]), daß Baumwollgewebe, das mit Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd („Aerotex") behandelt und dann Reinkulturen von Mikroorganismen

---

[6]) Chem. Zbl. **1947**, II, 473.

[7]) Sonderanleitung S. 5471/N „Textilfaser-Prüfmethoden" der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft. Textilber. **29**, 148 u. 181 (1948), s. a. Sherman Converse Text. Prax. **4**, 39 (1949).

[8]) Bull. 697 der Texas Agricultural Experiment Station nach Textilber. **29**, 253 (1948).

[8a]) Z. Naturforsch. **1**, 268 (1946).

[9]) Text. Research J. **17**, 32 (1947) nach Textilber. **28**, 361 (1947).

[10]) Text. Research J. **18**, 628 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 3 (1949). Siehe auch Text. Research J. **18**, 679 (1948) nach Textilber. **30**, 81 u. 218 (1949).

[11]) Makromol. Chem. **1**, 58 (1947) nach Textilber. **28**, 438 (1947).

[12]) Textilber. **28**, 161 (1947).

[13]) Textilber. **29**, 320 (1948). Wegen Mehltauschaden auf Zellulose siehe auch W. J. Illmann u. M. W. Weatherburn, Amer. Dyestuff Reporter **30**, 343 u. 369 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 315 (1948).

[14]) Ind. Eng. Chemistry **40**, 1426 (1948) nach Angew. Chem. **61**, 110 (1949).

[15]) Angew. Chem. B. **20**, 286 (1948) u. Textilber. **29**, 252 (1948). Ferner P. B. Mash, Text. Research J. **17**, 597 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 445 (1948).

[16]) Text. Research J. **17**, 625 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 437 (1948).

[17]) Ind. Eng. Chemistry **39**, 1628 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 96 (1948).

ausgesetzt wurde, deren Angriff den stärksten Widerstand entgegensetzt. — Von J. D. Dean u. R. K. Worner wurden Untersuchungen über die Veränderung der Fasereigenschaften durch den Einfluß des subtropischen Klimas[18]) an roher Baumwolle durchgeführt. Eine schwere Baumwolle verlor nach sechsmonatigem Wettereinfluß 40 bis 45%, nach 12 Monaten 60—65% ihrer Bruchfestigkeit. Diese Abnahme war verbunden mit einer Zunahme der Fluidität (reziproke Viskosität). Die Veränderungen führt man auf biologische Angriffe von Mikroorganismen zurück.

3. Bäuchen und Bleichen

Der Bleiche hat die neue Zeit keine wesentlichen Änderungen gebracht[19]). Die Einführung neuer Produkte und Verbesserung altbekannter Mittel schreiten fort. Als neues vorzügliches Bleichmittel ist Natriumchlorit noch vor diesem Krieg in Amerika eingeführt worden[20]) zu einer Zeit, als im Deutschen Reich die Versuche damit gerade vielversprechend in Gang gekommen waren[21]). Natriumchlorit wird auch zum Aufschluß (Cottonisieren) von Bastfasern und zum Bleichen von Jute empfohlen (siehe II). — W. Hundt erblickt in den während des Krieges erlassenen „Amtl. Richtlinien für das Bleichen zellulosehaltiger Spinnstoffe“[22]) die gegenwärtig umfassendste und übersichtlichste Zusammenstellung der neuzeitlichen Bleichmethoden für Baumwolle usw. Sie haben zwar praktisch leider keine Bedeutung mehr (jeder kann wieder bleichen wie er will), bieten aber Gewähr dafür, daß die durch das Bleichen bezweckte Veredlung der Faser nicht zu einer Verminderung ihres Wertes führt. Es sind beschrieben Chlorbleiche (besser Hypochloritbleiche), Peroxyd-Bleiche (Wasserstoffperoxyd) und Chlor-Peroxyd-Bleiche. Zur letzteren gehören auch die besonderen Verfahren der Mohr-Bleiche, Einbadkombinations-Bleiche und Ce-Es-Bleiche. — Zu der Frage der „Kaltbleiche“ haben E. Klenk u. a.[23]) Stellung genommen. Es ist zwar möglich nach Methoden zu bleichen, die sowohl die Lösung des Bleichmittels als auch die alkalischen Vorbehandlungs- und Nachreinigungsflotten bei gewöhnlicher Temperatur („in der Kälte“) anwenden. Die heutigen Erfahrungen und Anforderungen lassen aber keine Möglichkeiten für die Kaltbleiche erkennen. Nach einem engl. Verfahren[24]) soll die Kaltbleiche mit Hypochlorit verbessert werden durch Zusatz des wasserlöslichen Tetranatriumsalzes des Glukose-diphosphorsäureesters zur Bleichlauge. Es wird durch zweiwertige Ionen kolloid abgeschieden und schützt so die Faser vor etwaigen Fremdkörpern, die es einhüllt.

Die optische Bleiche[25]), ein Anwendungsgebiet für Verbindungen, die kurzwelliges Licht absorbieren bzw. in langwelliges umzuwandeln vermögen, bespricht S. Petersen. Die im textilen Bereich erstmalig von P. Krais benützten Verbindungen wiesen noch Mängel auf. Bestimmte Abkömmlinge der Diaminostilben-disulfosäure aber eignen sich ausgezeichnet zur Weißtonung. Das in Leverkusen mit Phenylisozyanat erhaltene Präparat kam als „Blankophor“ R in den Handel. Alle weißen Textilien lassen sich mit ganz geringen Mengen dieser Aufhellungsmittel schönen, d. h. ihr Grau- oder Gelbton wird durch Blankophore kompensiert, also das frühere „Bläuen“ ersetzt. In der Schweiz sind Imidazole als Weißtöner bekannt geworden[26]). — Weitere Literatur für das Bleichen:

W. Kind, Aktivierung von Peroxydlösungen durch Hämoglobin, Textilber. **28**, 269 (1947), Bleichversuche mit Peroxyd, Textilber. **29**, 57, 96 u. 135 (1948).

E. Kayser, Über die Bleicherei, Textilber. **29**, 353 (1948) u. **30**, 161 (1949).

J. F. Haller u. S. S. Listek, Ampèreometrische Bestimmung von Chlor, Hypochloriten, unterchloriger Säure usw. Analyt. Chem. **20**, 639 (1948) nach Angew. Chem. A. **60**, 338 (1948).

Solvay & Co., E. P. 601 645, Verwendung von Hexametaphosphaten in der Bleiche, Dyer **100**, 423 (1948) nach Textilber. **30**, 42 (1949).

Bleichen von Textilgut, das mit Lösungen von Chlorit und Hypochlorit getränkt und dann einer Dämpfung ausgesetzt wird. Textilber. **29**, 284 (1948), siehe auch N. H. Shah, Indian Textile J. **57**, 1102 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 80 (1948).

H. E. Cowles u. J. G. Williams, Wirkung der Hypochlorit-Bleiche auf den Scheuerwiderstand von Baumwollgeweben, J. Text. Inst. **39**, 175 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 791 (1948).

R. Bloch u. Gen., Hypochlorit-Bleiche in Gegenwart von Bromid, Dyer **99**, 584 (1948) nach Textilber. **29**, 284 (1948).

J. H. Kettering u. R. M. Kraemer, Baumwollbleiche u. ihre Wirkung auf das Gewebe (auch Chlorit-Bleiche betr.). Text. Prax. **4**, 197 (1949).

A. Klein, Kontinuierliche Bleiche, Textilbr. **30**, 127 u. 221 (1949) nach Teintex. 1949.

4. Mercerisieren

Über Neuerungen ist nichts besonderes zu berichten. Ein genaues Studium des Einflusses der Spannung führte zur Abwandlung des Mercerisierverfahrens[27]). Ferner ist festgestellt worden, daß

[18]) Amer. Dyestuff Reporter **36**, 405 (1947) nach Textilber. **29**, 215 (1948).

[19]) z. B. Textilber. **28**, 35 (1947).

[20]) Natriumchlorit spielt in den großen amerik. Wasserwerken bei der Erzeugung des dort zur Nachchlorierung des Wassers verwendeten Chlordioxyds eine Rolle, H. Hensel, Techn. Hefte, Der Wirtschaft Spiegel, **1**, Nr. 1, 43 (Wiesbaden 1948).

[21]) E. Kayser, Text. Prax. **3**, 213 u. 281 (1948) u. Textilber. **30**, 163 (1949); s. a. M. P. Koslow, Hypochlorit-Chlorit-Bleiche, Text. Techn. Digest **6**, 220 (1949).

[22]) Text. Prax. **3**, 22 u. 51 (1948), s. a. E. Allus, Textilber. **30**, 169 (1949).

[23]) Text. Prax. **2**, 339 (1947) sowie Hundt, ebenda S. 372.

[24]) J. Soc. Dyers Colourists **64**, 87 (1948) nach Textilber. **29**, 287 (1948).

[25]) Angew. Chem. **61**, 17 (1949). Siehe auch H. E. Millson u. E. J. Stearns, Fluoreszenzfarbstoffe, Amer. Dyestuff Reporter **37**, 423 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 600 (1948). A. Landolt, Über das Bleichen mit Fluoreszenzfarbstoffen, Text. Rundsch. **3**, 376 (1948), sowie DRP 746 569. Ferner S. Cohen u. F. Gruenwald, Rayon u. Syn. Tex. **29**, 89 (1948) und die Austral. P. 128 651, 128 717/8 der Lever Brothers u. Unilever Ltd. nach Text. Techn. Digest **6**, 51/2 (1949).

[26]) Chem. Zbl. **1947**, II, 281, F. P. 918 017, s. a. „Uvitex“ der Ciba A. G. Basel, Text. Prax. **4**, 31 (1949).

[27]) R. J. Hannay, Textilber. **28**, 34 (1947).

beim Mercerisieren der Baumwolle die Faserkontraktion erhöht werden kann, wenn man der Natronlauge (14,4—18,6proz.) geringe Mengen von Harnstoff zusetzt. Thioharnstoff, Dicyandiamid und Melamin hatten geringere Wirkung. Über die Beeinflussung des Glanzes durch diese Zusätze wird nichts ausgesagt. Erniedrigt wird die Kontraktion durch Natriumsalizylat[28]).

5. Waschen, Seifen, Textilhilfsmittel

Die Untersuchung der Vorgänge beim Waschen stehen heute im Vordergrund. W. Kind bespricht die Bleichwäsche[29]). Die praktische Sachlage wird erörtert und neuere Versuchsreihen werden ausgewertet. Es wird auf die Bewertung der gereinigten Wäsche hingewiesen: Reißfestigkeit, Prüfung auf Oxydationsprodukte der Zellulose, Bestimmung des DP, Ansprüche an das Aussehen, optische Messung des Weißgehaltes, künstliche Verschmutzung usw. Ferner sind hervorgehoben die katalytische Aktivierung (Kupfer) von Wasserstoffperoxyd und Luftsauerstoff in Waschflotten und der Antikatalysator Magnesiumsilikat. Erwähnt ist auch die Beschleunigung der Autoxydation durch in der Wäsche vorhandene restliche Seifenfette und endlich die schädigende Wirkung gewisser Farbstoffe bei Belichtung der mit ihnen gefärbten Gewebe[30]). Vorteile und Nachteile der Hypochloritbleiche, Sauerstoffbleiche und Sonnenbleiche werden dargelegt. Der Verfasser kommt zum Schluß: Trocknen der Wäsche im Freien kommt nur bedingt in Frage. Mit genügend stabilisierten Sauerstoffwaschflotten, sowie bei nicht übertriebenen Ansprüchen wird der Schonung der Wäsche Rechnung getragen. — Für die Reinigung soll nach H. Staudinger[31]) die Art des Haftens der Verschmutzung an den Fasern Beachtung finden. Es können sich die Molekeln des Schmutzes durch Nebenvalenzen mit den Fasermolekeln verbinden, sie können aber auch zwischen den Fadenmolekeln mechanisch eingeschlossen sein (Inklusion). Größere Schmutzteilchen können der Faser mechanisch anhaften. Auch in diesen Fällen dürften chemische Bindungen eintreten. In anderen Fällen werden Fremdstoffe, z. B. Farbstoffe, durch Hauptvalenzen an die Fasermolekeln gebunden, also der Aufbau der Fadenmoleküle chemisch verändert. Die Entfernung mancher Verunreinigungen gelingt auf chemischem Weg, wobei Schädigungen selten zu vermeiden sind. Daher ist die Anwendung von Waschmitteln günstig, welche die Nebenvalenzbindungen zwischen Schmutz und Fadenmolekeln lösen. — Die Waschgrundstoffe und die Beziehung zwischen Oberflächenaktivität und Waschwirkung studierte K. Lindner[32]). Der Waschvorgang besteht in der Adsorption des waschwirksamen Kolloids an die Oberfläche des Waschguts und in der Verdrängung des Schmutzes, hiernach in der Adsorption des Kolloids an die abgelösten Verunreinigungen und an den Schaum der Waschlösung und endlich in der Einhüllung der verschmutzenden Fremdkörper. Ein organischer Waschgrundstoff muß sich durch Grenzflächenaktivität und Schmutztragevermögen (Schutzkolloidwirkung) auszeichnen. Diese ist es, die die Fremdkörper in Schwebe hält, so daß sie sich nicht abscheiden, auf die Wäsche wieder verteilen und diese vergrauen können. Durch Zusatz von Schutzkolloiden konnten die Textilhilfsmittel verbessert und als Grundstoffe für Waschmittel eingesetzt werden. Heute erzeugt man fettfreie Waschgrundstoffe aus synthetischem Paraffin, so das „Mersol" genannte Sulfochlorid, bzw. seine Verseifungsprodukte, die Mersolate[33]) für Seifenpulver und Waschmittel neben den bekannten Textilhilfsmitteln. Die Bewertung der Waschgrundstoffe durch Prüfung der schutzkolloiden Eigenschaften, und der Grenzflächenaktivität durch Messung der Oberflächenspannung sowie der Grenzflächenspannung gegen Paraffinöl wird geschildert, die Ergebnisse in Kurven dargestellt. — Auch Zellulose-glykolsäure (Natriumsalz als „Tylose" HBR im Handel) fördert die Waschkraft synthetischer Waschmittel dadurch, daß sie das Schmutztragevermögen deutlich steigert[34]). — Weitere Literatur für das Waschen, Seifen, Textilhilfsmittel:

R. E. Liesegang, Kolloide in der Technik, 2. Aufl., S. 74 (Dresden 1943).
A. Schmidt-K. Fischbeck, Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild, 2. Aufl., S. 577 u. ff. (Berlin 1943).
G. Schwen, Chem. Synthese im Dienste der Waschmittel, Angew. Chem. B. **19**, 72 (1947).
I. G. Farbenindustrie AG., Herstellung von Sulfonaten langkettiger Paraffinkohlenwasserstoffe über Sulfochloride, Chem. Zbl. **1947**, II, 88.
W. Kling, Zur Kenntnis des Waschvorganges, Chem. Zbl. **1947**, II, 566 u. Textilber. **28**, 197 u. 427 (1947) u. **30**, 23 (1949), sowie Zustand der Waschmittel in wässriger Lösung, ebenda 214.
R. Manschke, Seifen und Verseifungsmittel, Chem. Zbl. **1947**, II, 373.
E.-L. Raymond, Herstellung von chlorsulfonierten Produkten aus Harz, besonders Kolophonium usw., Chem. Zbl. **1947**, II, 659.
DRP 741 823, Seifenfreie Waschmittel, Alkalisalze der Zellulosealkyläther-sulfosäure, Textilber. **28**, 327 (1947).

[28]) Textilber. **29**, 381 (1948).
[29]) Textilber. **28**, 165 (1947).
[30]) J. Müller, Lichtechtheitsschutz durch bestimmte Küpenfarbstoffe u. Beziehungen zur Faserschädigung, Textilber. **28**, 353 u. 389 (1947). Siehe auch G. S. Egerton, J. Soc. Dyers Colourists **6**, 161 (1947) nach Text. Prax. **2**, 285 (1947) u. Amer. Dyestuff Reporter **20**, 561 u. 573 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 537 (1948), s. a. H. Lanigan, Photochemischer Abbau von gefärbter und ungefärbter Cellulose im Quecksilberspektrum. J. Textile Inst. 1948, 285, nach Text. Prax. **4**, 141 (1949).
[31]) Textilber. **29**, 302 (1948).
[32]) Textilber. **29**, 203 (1948).
[33]) F. A. Henglein, Grundriß der Chem. Technik, 4./5. Aufl. (Weinheim 1949), S. 537. H. Ost-B. Rassow, Chem. Technologie, 23. Aufl., S. 637 (Leipzig 1942/44).
[34]) C. Viertel, Textilber. **28**, 345 (1947), Chem. Zbl. **1947**, II, 566. J. Voss, Textilber. **29**, 382 (1948) u. **30**, 197 (1949), sowie Angew. Chem. A. **60**, 253 (1948). K. Stoeckhert, Textilber. **30**, 77 (1949). W. A. Preston, Textilber. **29**, 320 (1948) nach Fibers **8**, 56 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 2 (1948). Wahrscheinlich gehört auch die „Renose" der Ciba hierher. Analyt. Arbeiten: Preston, Bestimmung von Zellulose-glykolsäure in Papier, Chem. Zbl. **1947**, II, 761. E. P. Samsel u. Mitarb., Analyt. Bestimmung von Anionen in Carboxy-methylzellulosen, Angew. Chem. A. **60**, 167 (1948) nach Annal. Chemistry **20**, 142 (1948). Amer. Dyestuff Reporter **18**, 596 (1948) nach Text. Prax. **3**, 404 (1948).

H. Janistyn, Bewertung synthetischer Waschmittel, Chem. Zbl. **1947**, II, 946.
R. Köhler, Verbesserung von Waschmitteln durch Zusatz von Polyuronsäuren (Alginat), Chem. Zbl. **1947**, II, 1053.
J. R. Clark u. V. B. Holland, Anschmutzung u. Reinigung (Standardanschmutzung), Amer. Dyestuff Reporter **36**, 734 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 601 (1948).
E. Walter, Markenpflichtige Waschmittel, Techn. Hefte, Der Wirtschaft Spiegel, **1**, Nr. 1, 33 (1948).
Sect. London, Soc. Chem. Ind. Vorträge über Waschmittel, Bedrohung der Abwasserreinigung durch synthetische Waschmittel, Dyer **99**, 455 u. 519 (1948) nach Textilber. **29**, 360 (1948).
E. Götte, Schaumstudien an Waschmitteln, Textilber. **29**, 65 u. 105 (948).
W. Kind, Grundlagen der Wäschepflege (Berlin-L'felde) ferner Waschprobleme, Textilber. **30**, 195, (1949).
M. Kehren, Die Notlage auf dem Waschmittelmarkt, Textilber. **28**, 29 (1947).
W. Kling, Grenzflächenaktive Verbindungen f. d. Textilveredlung, Textilber. **29**, 275 (1948) u. Chem.-Ing.-Techn. **21**, 195 (1949).
A. Richter, Wasch- und Textilhilfsmittel, Textilber. **29**, 423 (1948).
J. A. Woodruff, Verwendung von Hochfrequenzschwingungen (Ultraschallwellen) beim Seifen von Färbungen, Text. Prax. **3**, 188 (1948).
R. E. Hudson jr. u. H. W. Waddle, Behandlung roher Baumwollstoffe mit Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur, Text. Research. J. **18**, 232 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 407 (1948).
W. C. Preston, Einige in Wechselbeziehung stehende Elemente der Reinigung, J. Phys. u. Colloid Chemistry **52**, 84 (1948) nach Textilber. **29**, 431 (1948).
E. Wulkow, Serienwaschversuche zur Gebrauchswertbestimmung von Wäschestoffen, Textilber. **30**, 61 (1949) u. Aralkylsulfonate f. d. Wäsche, ebenda, S. 248.
J. C. Harris, Adsorption von oberflächenaktiven Hilfsmitteln durch Fasern, Text. Research J. **18**, 669 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 130 (1949).
Amer. Dyestuff Reporter, Einfluß der Temperatur auf Textilhilfsmittel, nach Textilber. **30**, 222 (1949).

Analytisches:

K. Braun, Bestimmung von Fettsäuren in Seifen u. ähnlichen Präparaten mithilfe von Alkohol, Chem. Zbl. **1947**, II, 469.
Schicht, Schnellbestimmung der Gesamtfettsäure in Seifen, Chem. Zbl. **1947**, II, 1189.
H. B. Goldstein, Qualitative Analyse von Textilhilfsmitteln, Amer. Dyestuff Reporter **36**, 629 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 528 (1948).
A. Steigmann, Neue analytische Reaktionen mit anion- u. kationaktiven Netzmitteln, J. Soc. Chem. Industry **66**, 355 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 98 (1948).
J. N. Lambert, Volumetrische Analyse von kolloiden Elektrolyten (oberflächenaktive Substanzen) durch Trübungstitration, J. Colloid Sci. **2**, 479 (1947) nach Textilber. **29**, 360 (1948).
A. Hintermaier, Analyse von „Alkylsulfaten" (der Ausdruck wird aus Gründen der Nomenklatur der bisherigen Bezeichnung „Fettalkoholsulfonate" vorgezogen). Angew. Chem. A **60**, 158 (1948).
J. P. Sisley, Bestimmung des Wertes von Waschmitteln, Text. Prax. **4**, 40 (1949).
J. Stadler, Kritische Betrachtung der zur Bestimmung der Netzwirkung gebräuchlichen Methoden, Text. Prax. **4**, 128 (1949).

6. Zustandekommen von Färbungen

Ausgehend von der mit Kongorot gefärbten Ramiefaser hat O. Wälchli Richtung und Art der Einlagerung des Farbstoffs in Zellulose bestimmt[35]) durch optische und röntgenologische Prüfung des Farbstoffs und der gefärbten Faser und durch strömungsoptische Untersuchung des gelösten Kongorots. Danach verlaufen zu einander parallel die Längsachsen der Farbstoffmolekeln und -mizellen, sowie der Faser. Kongorot wird von Zellulose wahrscheinlich als Mizell aufgenommen, tritt also als Kolloid in das Hohlraumsystem der Zellulose. Daher erfolgt seine Adsorption an den Wänden der Kapillarräume nicht in Form einer monomolaren, sondern einer monokolloiden Schicht. — In das gleiche Gebiet führt ein allgemeiner Bericht von A. Schaeffer[36]) der zu dem Schluß kommt: Die Molekeln der substantiven Farbstoffe diffundieren in die Kapillaren der Zellulose und werden an der Oberfläche der krystallinen und der amorphen Zelluloseanteile festgehalten, indem sich die beiderseitigen Nebenvalenzen absättigen. Außerdem wird auf einen Sonderfall mit Bezug auf die Anschauungen von E. Schirm[37]) hingewiesen. — Eine auf die Farbstoffstruktur begründete elektronentheoretische Erklärung der Substantivität geben H. H. Hodgson u. E. Marsden[38]). — Die Gleichgewichtssorption[39]) eines direkt ziehenden Farbstoffs (desen Konstitution nicht angegeben ist) an rohem Baumwollgarn bestimmten R. P. Graham u. H. J. Fromm. Aus den Sorptionsisothermen wird gefolgert, daß der Farbstoff sich nicht gleichmäßig über die Oberfläche der heterogenen Zellulose verteilen kann. Die Sorptionswärme ist dort nicht überall gleich. Die aktivsten Teile werden den Farbstoff zuerst binden, und von diesen stärker gebunden werden, als die später eintreffenden. Die Messung der Sorptionswärme allein kann die Wasserstoffbrückentheorie der Zellulosefärbung nicht halten. — Anisotrope Diffusion von Farbstoffen in die Zellulosefaser[40]) stellt A. Frey-Wyssling fest. Läßt man auf die freien Enden der in einem hydrophoben Medium eingebetteten Faser die Lösung eines Benzidin-Farbstoffs einwirken, so zeigt sich, daß die Faser nur an der Oberfläche gefärbt, der Farbstoff also nur zwischen Einbettungsmittel und Faseroberfläche eingewandert ist, dagegen nicht durch das Innere in Richtung der Achse. Daher können die Farbstoffmolekeln nur senkrecht zur Faserachse

[35]) Holzforschung **1947**, Heft 1, S. 20 oder Chem. Zbl. **1947**, II, 41 (Die Arbeit ist Anfang April 1945 beendet gewesen).
[36]) Text. Prax. **2**, 307 (1947).
[37]) J. prakt. Chem. (2) **143**, 50 (1935), siehe auch H. Krzikalla u. B. Eistert, ebenda 144. 69.
[38]) J. Soc. Dyers Colourists **60**, 210 (1944) nach Chem. Zbl. **1947**, II, 174.
[39]) Can. J. Research **25**, 303 (1947) nach Textilber. **29**, 319 (1948).
[40]) J. Polymer Sci. **2**, 314 (1947) nach Textilber. **29**, 395 (1948).

eindiffundieren. Der Eintritt in Richtung der Achse wird ihnen durch Adsorptionskräfte verwehrt. Angaben über das Einbettungsmittel und die Konstitution des Farbstoffs fehlen. — Die Grenzfläche Wasser(positiv) — Zellulosefaser(negativ) betrachtet W. Harrison als elektrischen Kondensator[41]). Aus dem Kontaktpotential läßt sich die Zahl der Hydroxylgruppen schätzen. Sie entspricht jener, die das Modell der Zellulosemolekel erwarten läßt. Die Annahme der Aggregation direkt ziehender Farbstoffe (ohne Konstitutionsangabe) im Hohlraumsystem der Faser wird unterstützt durch das Färben gedehnter und ungedehnter Fasern in Gegenwart von „Sapamin" [ein aus Ölsäurechlorid und unsymetrischem Diäthyl-äthylendiamin hergestelltes Hilfsmittel[42])]. Auch hier wird die Aggregation auf Wasserstoffbindungen, also Absättigung von Nebenvalenzen zurückgeführt. — Zur Theorie der Beizenfärbung liegt eine Studie von J. Justin-Mueller vor[43]), worin für den komplexen Türkischrotlack (Altrot wie Neurot) abermals neue Konstitutionsformeln aufgestellt werden, wobei auch dem Zinn ein Platz zugewiesen wird. Das letzte Strukturbild[44]) stammte von S. Hoffmann. Ihm liegt ein krystallisiertes, synthetisch dargestelltes, glyzerinhaltiges Aluminium-Kalzium-Alizarat zugrunde, das färberisch, spektrokopisch und röntgenologisch identisch war mit einem einer Türkischrotfärbung durch Extraktion entzogenen Alizarin-Lack. Die Vorgänge, die zur Entstehung der Türkischrotfärbung führen und die schon R. Haller von der kolloidchemischen Seite her betrachtete[45]), werden in diesem Fall ebenso erläutert und eine Verolung[46]) der fettsauren Aluminiumsalze angenommen. — Weitere Literatur zu Kapitel 6:

H. A. Standing, Diffusion von substantiven Farbstoffen in Zellulose, J. Text. Inst. **38**, 335 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 607 (1948).

P. Alexander, Die Grenzen der modernen Färbetheorie im Hinblick auf die praktische Erfahrung, Dyer **100**, 588 (1948) nach Textilber. **30**, 127 (1949).

R. Haller, Die Färberei als wissenschaftliches Problem, Chimia **1947**, I, 4, 77. — Zu Kenntnis des Alizarinrots, Helv. Chim. Acta, 3. u. 4. Mitteilung **23**, 466 (1940) u. **27**, 345 (1944).

7. Färbeverfahren

Neu ist in den letzten Jahren das Färben mit Pigmentfarbstoffen aufgekommen. Nach W. Kirst[47]) durchtränkt man die Ware mit einer homogenen Dispersion von Farbstoff, Bindemittel und filmbildendem Zusatz, befreit sie von deren Überschuß und trocknet. Dadurch wird die Faseroberfläche mit einem aus Farbstoff und Bindemittel bestehenden Film überzogen. Das letztere bindet den Farbstoff an die Faser. Daraus ergeben sich Mängel, z. B. hinsichtlich der Echtheit. Man erzielt aber auch Pigmentfärbungen, deren Waschechtheit derjenigen von Indanthrenfärbungen sehr nahe kommt. — Von der Pigmentierung macht nach T. Richardson u. E. R. Wiltshire ein zweistufiges Pigmentklotz-Reduktions-Verfahren[48]) (Abbot-Cox) zum Färben von Küpenfarbstoffen im Apparat Gebrauch. Eine feine Dispersion des Farbstoffs wird durch die eingepackte Baumwolle gepumpt, wobei die allmähliche Erschöpfung der Dispersion geregelt wird. Dann wird reduziert und oxydiert. Die Aufnahme der Leukofarbstoffe erfolgt gleichmäßig. — H. F. Clapham weist auf ein Klotz-Dämpf-Verfahren[49]). Küpenfarbstoffe oder Schwefelfarbstoffe werden in Dispersion geklotzt. Hierauf wird getrocknet, abgekühlt, mit Hyposulfitlösung behandelt und luftfrei gedämpft. — In der Apparatefärberei stellt Th. R. Smith fest[50]), daß die amerikanischen Apparate infolge der vorwiegenden Verwendung von rostfreiem Stahl den deutschen überlegen seien. Die deutschen Färbemethoden sind den amerikanischen ähnlich, mit Ausnahme des neuen deutschen Küpensäure-Verfahrens [Klotzen der dispergierten Küpensäure in Gegenwart eines Schutzkolloids[51])]. Von Indigosolen und Anthrasolen wird in Deutschland viel mehr Gebrauch gemacht als in Amerika. Dort geht die allgemeine Richtung dahin, kontinuierliche Verfahren anzuwenden, wofür sich die Williams-Einheit[52]) eingeführt hat. Das Färben mit Küpenfarbstoffen z. B. erfolgt in mehreren kleinen, besonders konstruierten, hintereinander geschalteten Kufen für Reduktion, Oxydation, Seifen und Spülen, die zwischen Pigmentierung und Trocknung angeordnet sind. — Ein fortlaufendes Färbeverfahren unter Anwendung des elektrischen Stroms[53]) führt das nasse, gefärbte Gewebe zwischen einer positiven Eisen- und einer negativen Nickelelektrode hindurch. Dabei durchdringt es der Strom. In der elektrolytischen Zone wird unreduzierter Farbstoff reduziert, wodurch eine gute Durchdringung der Faser erfolgt. Darauf wird reoxydiert und beendet. — Von O. W. Clark[54]) wird die eingehende Kenntnis der Farbstoffe hervorgehoben, die die neuen kontinuierlichen Färbemethoden, besonders die Pigmentmethoden erfordern. Die angewandten hohen Temperaturen gewährleisten die vollständige Reduktion des Farbstoffpigments und eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Leukofarbstoffs, sowie gute Durchfärbung. Bei der Auswahl der Farbstoffe ist zu achten auf die Geschwindigkeit der Reduktion, auf die Stabilität der Leukoverbindungen (siehe an-

41) J. Soc. Dyers Colourists **64**, 248 (1948) nach Textilber. **30**, 84 (1949).

42) Ost-Rassow, loc. cit. 635.

43) Textilber. **30**, 26 u. 62 (1949).

44) Diss. T. H. Dresden 1937, siehe auch M. Rutishauser, Diss. E. T. H. Zürich 1940, sowie H. E. Fierz-David u. M. Rutishauser, Helv. Chim. Acta **23**, 1298 (1940) u. R. Haller, ebenda S. 1529, ferner G. Nitschke, Text. Prax. **2**, 271 (1947).

45) Kolloid-Z. **13**, 255 (1913) u. Textilber. **19**, (1938).

46) E. Valko, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937).

47) Textilber. **28**, 238 (1947), siehe auch F. A. Westerbrook, Textile Mfr. **863**, 601 (1946) u. H. Y. Jennings, Rayon Textile Monthly **2**, 67 (1947) nach Text. Prax. **2**, 221 u. 252 (1947).

48) J. Soc. Dyers Colourists **63**, 224 (1947) nach Text. Prax. **2**, 381 (1947), siehe auch A.P. 2415379 ebenda, S. 349.

49) J. Soc. Dyers Colourists **63**, 469 (1947) nach Text. Prax. **3**, 253 (1948).

50) Amer. Dyestuff Reporter, **35**, 413 (1946) nach Textilber. **28**, 142 (1947).

51) H. J. Jordan, Textilber. **29**, 312 (1948); s. a. R. S. Osipowa, Text. Prax. **4**, 38 (1949) sowie Sherman Converse, loc. cit.

52) Textile World **5**, 143 (1945) nach Text. Prax. **2**, 272 (1947) u. **4**, 145 (1949).

53) Dyer **100**, 252 (1948) nach Textilber. **30**, 84 (1949); s. a. Text. Prax. **4**, 82 (1949).

54) Amer. Dyestuff Reporter **37**, 82 (1948) nach Textilber. **29**, 386 (1948).

schließend) und auf die Größe des Teilungskoeffizients ihrer Aufnahme durch Zellulose. — J. Müller[55]) hat die Keto-Enol-Umlagerung von Leukoverbindungen des Indanthrons und seiner Abkömmlinge studiert. An der unteren Grenze der notwendigen Alkalimenge wurde ein engbegrenztes Intervall der Konzentration der Natronlauge festgestellt, innerhalb dessen die normale Leukoverbindung (enolische Anthrahydrochinonstufe) sich in die tautomere Ketoleukoverbindung (Oxanthronform) umlagert. Diese unerwünschte Form der Leukofarbstoffe ist mehr oder weniger stabil, praktisch kaum wieder enolisierbar und führt zur Abschwächung der Tontiefe und Verschiebung des Tons der Färbung. Die verschieden große Neigung der Leukoverbindungen zu dieser Umlagerung, sowie ihre Abhängigkeit von der Konstitution und die Maßnahmen zu ihrer Verhinderung werden besprochen. — Eine Vibrations-Färbemethode[56]) wird beschrieben, wonach das Färbebad Schwingungen der Größenordnung von 1000 bis 500000 Perioden in 1 Sek. ausgesetzt wird, die durch die Flüssigkeit auch auf das Gewebe übertragen werden. — Kaltfärberei[57]). Damit ist nicht das Färben in der Kälte gemeint, denn Temperaturen unter 20° muß man auch hierbei vermeiden. Es lassen sich viele Indanthrenfarbstoffe und Anthrasole bei etwa 25°, andere bei 45° und Indigo bei gewöhnlicher Temperatur färben. Auch Schwefelfarbstoffe und manche substantiven Farbstoffe können bei mäßiger Temperatur gefärbt werden. Die Naphtole AS werden bei 35° grundiert und „kalt" entwickelt. Der Dispersitätsgrad der Kolloidteilchen der genannten Farbstoffe und Leukofarbstoffe bzw. Naphtole AS ist bei den genannten Temperaturen am günstigsten. — Eine Behandlung mit Seife-Soda zum Schutz für länger lagernde mit einem Schwefelschwarz gefärbte Baumwolle wird empfohlen[58]). Der (früher so gefürchteten) Faserschädigung durch Oxydation des im Farbstoff enthaltenen kolloiden Schwefels wird vorgebeugt. Diese Tatsache war längst bekannt. Auch der Berichterstatter beteiligte sich an ihrer Untersuchung und Abstellung. Seit geraumer Zeit aber erzeugt man schwarze Chinonimin-Schwefelfarbstoffe, die Indokarbone, die keine Faserschädiger sind. — Im Naphtol AS-Gebiet wird manche theoretische und technische Einzelheit bekannt gegeben[59]). So der Unterschied zwischen den zwei Arten der „Naphtole AS", den Arylsäureamiden von o-Oxykarbonsäuren (I) und jenen von β-Ketokarbonsäuren (II), der schon durch die viel leichtere Löslichkeit in Alkali von II gegenüber von I auffällt und mit der Enolisierbarkeit der Säureamidgruppe von I zusammenhängt. Auch das verschiedene Verhalten der Lösungen von I und II bei Formaldehydzusatz wird erwähnt, die Anschauungen über seine Rolle in den Lösungen des β-Naphtols, bzw. der Naphtole AS besprochen[60]) und eine Umwandlung der Methylol- in Methylen-Verbindungen angenommen. — Der Anteil der Kolloidchemie an den Vorgängen der Naphtol AS Färbungen steht im Vordergrund. Der für die Lösung der Verbindungen I nötige Überschuß von Lauge wirkt aussalzend, gleichwie der Salzzusatz auf substantive Farbstoffe. Bezüglich der Substantivität der Naphtole AS besteht gleichfalls Parallelität zu den substantiven Farbstoffen infolge des kolloiden Zustands der Lösungen beider. Zur Herstellung der Lösungen ist nicht nur weiches Wasser, sondern auch ein Schutzkolloid („Eunaphtol AS"[61])) nötig. Große Stabilität der Lösungen erreicht man durch Zusatz von Leim. — In Frankreich empfiehlt man, das Einwirkungsprodukt von 2,3-Oxynaphthoesäurechlorid auf gewisse Diazoaminoverbindungen, das somit aus der passiven und der aktiven Komponente aufgebaut ist und durch Säurebehandlung unmittelbar in den Azofarbstoff übergeht, zum Färben zu verwenden.

Weitere Literatur zu Kapitel 7:

B. Brown, Geschichtliches über Färberei, Chem. Zbl. **1947**, II, 560, nach Rayon Textile Monthly **28**, 116 (1947).
M. Goehring u. H. Stamm, Sulfoxylsäure, Hydrosulfit, Hyposulfit, Dithionit, Angew. Chem. A. **60**, 149 (1948).
G. Brearly u. J. Starkie, Die Hyposulfite. Auch ihre polarographische Analyse, J. Soc. Dyers Colourists **64**, 278 (1948) nach Textilber. **29**, 395 (1948).
Philadelphia Section, (Wettbewerb) Das Färben bei hoher Temperatur, Amer. Dyestuff Reporter **38**, 9 (1949) nach Textilber. **30**, 127 (1949), s. a. Text. Prax. **4**, 198 (1948).
A. Schaeffer, Bedeutung des r_H-Wertes (Redoxpotential) für Vorgänge der chem. Textilveredlung, Textilber. **30**, 111 (1949).
R. B. Seymour u. Mitarb., p_H-Kontrolle des Färbens, Literatur-Übersicht 1909—1948. Amer. Dyestuff Reporter **37**, 689 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 139 (1949).
P. Raabe, Die schützende Wirkung von Natriumpyrophosphat auf Farbstoffe beim Färben in Gegenwart von Eisen, Textilber. **28**, 352 (1947) u. P. Weyrich, ebenda **29**, 68 (1948).
H. A. Turner, Fortschritte der Färberei und Druckerei in England, Am. Dyestuff Reptr. **37**, 771 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 225 (1949).
C. N. Rabold, Moderne Richtungen in der Färbung u. Ausrüstung, Text. Prax. **4**, 198 (1949).
Rhode Island Section, Einige Ursachen, die die Anwendung von Rügenfarbstoffen (bes. i. d. Druckerei) beeinflussen, Text. Prax. **4**, 198 (1949).

8. Farbstoffe

C. L. Zimmermann und H. R. McCleary gehen davon aus[62]), daß die meisten Farbstoffe in wässriger Lösung molekular dispergiert sind.

[55]) Textilber. **28**, 93, 136 u. 273 (1948).
[56]) Textile Mfr. **74**, 887/47 (1948) nach Textilber. **29**, 111 (1948).
[57]) Text. Prax. **2**, 62 (1947).
[58]) Teintex **12**, 331 (1947) nach Textilber. **29**, 319 (1948). K. Brass, Mschr. Text. Ind. **41**, 316 (1926) u. **46**, 175 u. 213 (1931). M. Schubert, Textilber. **28**, 270 (1947). W. Zerweck u. Mitarb., Angew. Chem. A. **60**, 141 (1948).
[59]) W. Seidenfaden, Text. Prax. **3**, 145 (1948) u. Textilber. **28**, 435 (1947).
[60]) K. Brass u. P. Sommer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 993 (1928) sowie Neber, Literatur konnte nicht ermittelt werden.
[61]) A. Chwala, Textilhilfsmittel, S. 359 (Wien 1939) u. L. Diserenz, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, S. 174 u. 322 (Basel 1941).
[62]) Amer. Dyestuff Reporter **37**, 47 (1948) nach Textilber. **29**, 179 (1948).

Es gibt aber auch solche, die in Aggregationen von 2—10, andere von 100 und mehr Molekeln in wässriger Lösung auftreten, was von der Temperatur wesentlich beeinflußt wird. Auch Übersättigung ist zu beachten. Während bei Salzzusatz die Löslichkeit abnimmt, verursacht ein Zusatz von Harnstoff eine Zunahme der Löslichkeit zweier Farbstoffe, deren Konstitution nicht angegeben ist. Andere Zusätze können die Löslichkeit des einen Farbstoffs fördern, die des andern erniedrigen. Es wird ein Apparat zur Bestimmung der maximalen Löslichkeit von Farbstoffen beschrieben. — Th. Förster studiert die Assoziation und Fluoreszenz[63]). Viele organische Farbstoffe neigen in konzentrierten wässrigen Lösungen zur Assoziation. Es sind zwei Arten von Assoziation zu unterscheiden. Die eine führt zu Doppelmolekeln mit einer gegen das Gebiet der kürzeren Wellen verschobenen Absorption. Dabei verlieren die Molekeln von fluoreszierenden Farbstoffen (Eosin, Methylenblau) ihre Fähigkeit zu fluoreszieren. Diese Fluoreszenzlöschung wird verständlich durch die Bildung angeregter Doppelmolekeln. Assoziation liegt auch in den kolloiden Lösungen von Benzopurpurin u. ä. Farbstoffen vor. Sie fluoreszieren nicht und haben ein von der Konzentration abhängiges Absorptionsspektrum. Es ist bisher nicht möglich gewesen, sie im monomolekular gelösten Zustand optisch zu untersuchen. — Eine Erweiterung der bekannten Wittschen Theorie[64]) wünscht E. Justin-Mueller in Anbetracht der zahllosen farbigen Kohlenwasserstoffe. Zu den Chromophoren sollen auch alle für die farbigen Kohlenwasserstoffe kennzeichnenden Konstitutionsmerkmale gezählt werden. Er überträgt die genannte Theorie auch auf die anorganischen natürlichen und künstlichen farbigen Pigmente, wie Berlinerblau, Turnbullsblau, Ferrihydroxyd u. a. — Der Kolloidchemiker ist an jenen Farbstoffen besonders interessiert, die verwendbar sind für das Färben der Zellulosefaser. Die Fortschritte in diesem Gebiet[65]) sind gekennzeichnet durch das Streben nach Erhöhung der Substantivität (auch der Naphtole AS), Verbesserung der Atzbarkeit und Echtheit der Färbungen und Erweiterungen ihres Farbtonbereichs.

Lösliche substantive Azofarbstoffe. Man fand neue gelbe Farbstoffe durch Anwendung neuer Zwischenprodukte, z. B. der Azetoazetylaminoarylsulfosäuren, neue scharlachrote Farbstoffe durch Heranziehung neuer aktiver Komponenten mit externer Sulfogruppe. Erhöhung der Substantivität versucht man durch Einführung des Zimmtsäureamids (anstelle der Benzoylamidogruppe) zu erreichen. Gesteigert wurde die Herstellung metallisierbarer Farbstoffe[66]), wobei die Verwendung von 5-Aminopyrazol, eines „metallkomplexfähigen" Amins[67]), oder auch die Einführung des Restes der Glykolsäure, oder die Beteiligung eines Anthrachinonabkömmlings am Aufbau recht bemerkenswert sind.

Unlösliche Farbstoffe. (Naphtol AS Gebiet.) Wir finden neue „Naphtole" unter vielfacher Verwendung des Azetessigsäurerestes in Verbindung mit dem Thiazolring, dem Oxazolring, Azaphenanthren, teilhydriertem 2,3-Oxynaphtoesäurearylid, oder Diphenylenoxyd, -sulfid, -phenon und -methan[68]) usw. Durch besonders günstigen Dispersitätsgrad ihrer kolloiden Lösungen in Alkali fallen auf ein Diphenylenoxyd-Derivat (Naphtol AS-S), sowie 2,3-Oxynaphthoylverbindungen, die als Arylidrest Aminopyren oder -chrysen[68]) enthalten. — Für besondere Zwecke werden in Naphtole basische Gruppen eingeführt, was ihre Anwendung in saurer Lösung gestattet. Bei der Kupplung werden diese Gruppen wieder verdrängt. — Den aktiven Komponenten brachte die Einführung der Trifluormethyl-Gruppe einen Zuwachs von einigen Basen, oder besser „Färbesalzen". Daneben führten sich ein Amine mit Ketongruppen, mit Phenoxy- und Sulfongruppen, mit Fettsäureresten, bestimmte peri-Aminoazonaphthaline, Aminoindazole[69]) u. a.

Weitere Literatur zu den Farbstoffen:

G. F. Davidsohn, Bestimmung von Methylenblau, Shirley Inst. Memoirs **21**, 29 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 308 (1948).

A. Wingler, Ein Abkömmling des Methylenblaus (Paludenblau A) als wirksames Malariamittel, Angew. Chem. **61**, 51 (1949).

R. Wizinger-Aust, Über eine neue Gruppe komplexbildender Farbstoffe, Angew. Chem. **61**, 33 (1949).

K. Holzach, Geschichte der technischen Indigo-Synthese, Textilber. **29**, 24 u. 135 (1948) u. Angew. Chem. A. **60**, 200 (1948).

W. Murawski, Zur Geschichte der Immedialfarbstoffe, Text. Prax. **2**, 212 (1947). Siehe auch Schubert, Zerweck loc. cit.

9. Ausrüstung

Die Ausrüstung für den Gebrauch, einer der wichtigsten Teile der Veredlung[70]), bedient sich fast ausschließlich kolloider Stoffe und kolloider Methoden. Früher dazu verwendete Naturstoffe sind größtenteils verdrängt durch Kunststoffe (Kunstharze). Verwiesen sei auf eine Zusammenfassung, über die hier schon berichtet wurde[71]). Das Schlichten, durch das der Faden für die Weberei brauchbar gemacht werden soll, wird heute wohl selten mit Stärke allein ausgeführt[72]). H. Kolb[73]) empfiehlt Johannisbrotkernmehl wieder anzuwenden, das mit Wasser hochviskose Kleister gibt. Aber auch die wasserlöslichen synthetischen Methylzellulosen, sowie Zellulose-Glykolsäure[84]) sind ausgezeichnete und außerdem abwaschbare Schlichtmittel. Anstelle von Talg wird heute das wasserlösliche „Tallosan" hergestellt. — Zum Schutz gegen das Knittern werden Formaldehyd und Harnstoff oder Thioharnstoff zu Aminoplasten auf der Faser kondensiert[74]), wozu heute auch „Kaurit" KT heran-

---

[63]) Angew. Chem. A. **59**, 27 (1947) u. **60**, 163 (1948).

[64]) Textilber. **28**, 311 (1947) u. ebenda **29**, 170 (1948).

[65]) W. Seidenfaden, Textilber. **28**, 20 u. 432 (1947) u. ebenda **30**, 32 u. 73 (1949).

[66]) J. R. Geigy A. G., Chem. Zbl. **1947**, II, 939.

[67]) Siehe auch Textilber. **29**, 251 (1948).

[68]) O. Kruber, Angew. Chem. **61**, 59 (1949).

[69]) Siehe auch P. Petitcolas u. R. Sureau, Textilber. **30**, 251 (1949).

[70]) A. Schaeffer, Der Wert von Reißfestigkeitsprüfungen für die Überwachung der Ausrüstung, Text. Prax. **3**, 311 (1948).

[71]) K. Stoeckhert, Textilber. **29**, 29 (1948), u. **30**, 76 (1949).

[72]) H. Gensel, Textilber. **29**, 243 u. 271 (1948) u. Text. Prax. **4**, 86 (1949).

[73]) Text. Prax. **2**, 210 (1947).

[74]) E. Andreae, Textilber. **28**, 144 (1947) siehe auch Text. Prax. **3**, 32 u. 58 (1948)

gezogen wird. Als Katalysator empfiehlt man ein Gemisch von Borsäure mit Weinsäure oder Milchsäure[75]). Auch niedere Alkyläther des Methylharnstoffs[76]), sowie wasserlösliche quarternäre Ammoniumsalze von Methylolaminen sollen sich eignen[77]). — Zur Verbesserung des Griffs stehen gleichfalls Kunstharze zur Verfügung, durch deren Einlagerung bei gleichzeitiger Verwendung von Weichmachern der erwünschte Griff erzielt wird. Auch die Anwendung des amerik. „Kandar", einer milchigen Harzdispersion[78]), die das Harz in Teilchen von 0,1 μ auf der Faser ablagert und bei 120° seine Wirkung entfaltet, führt zu einem vollen Griff. — Das Schrumpfen[79]) der Zellulosefaser, das im engen Zusammenhang mit ihrem Quellen steht, und die Behebung beider Übelstände betreffen vor allem die umgefällte (regenerierte) Zellulose. Im Abschnitt Kunstseide wird darüber berichtet. — Gewebe die das Wasser abstoßen[80]) werden so behandelt, daß ein Eindringen des Wassers verhindert wird, ohne daß die Poren verstopft werden. Wasserdicht sind Gewebe, deren Poren fest verschlossen sind. Die hydrophobe Ausrüstung (Hydrophobisieren) erzielt man durch solche Stoffe, die sich in unlösliche vernetzte Makromolekeln durch Kondensation oder Polymerisation umwandeln lassen (synthetische Harze), wodurch die Poren verschlossen und somit die hydrophilen Hydroxyle teilweise blockiert werden. Auch Alkalisilikonate[81]) und Organosilikon-amine sowie eine neue flüssige Silikonverbindung[82]) kommen dafür in Frage. Man beschichtet auch die Gewebe[83]) mit Polyvinylazetat oder Polyakrylsäureester und unterwirft sie einer durchdringenden Trocknung[84]) mittels Infrarot-Bestrahlung. Ferner sind zu nennen das deutsche Erzeugnis „Peristal" VS (Äthylen-Harnstoff)[85]) und das englische „Velan" (1,5 T. Stearoylamidomethyl-pyridinchlorid und 1 T. Kochsalz)[86]). Letzteres wird als negative Seife bezeichnet, da der Fettsäurerest sich im Kation befindet.

[75]) J. Boulton, Kunstst. **38**, 42 (1948).
[76]) R. F. Conaway, ebenda **37**, 20 (1947).
[77]) Textilber. **29**, 111 (1948) u. R. D. de Waard u. Mitarb., Bewertung des Widerstands gegen das Knittern, Text. Prax. **4**, 40 (1949).
[78]) Kunstst. **38**, 19 (1947).
[79]) Es wird auch der Ausdruck „Krumpfen" gebraucht, er ist aber m. E. unrichtig. Im Großen Duden (1942)) findet er sich auch nicht. Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf unschöne Sprachgebräuche hinweisen, die vermieden werden könnten, wie quellecht, knitterecht, mottenecht u. ä. Unter „Echtheit" versteht man ganz bestimmte Begriffe, die uns seit jeher bekannt sind (siehe Verfahren, Normen u. Typen, 8. Aufl., Verlag Chemie). Eine „Knitterechtheit" u. ä. gibt es nicht, wohl aber Beständigkeit oder Widerstand gegen das Knittern, gegen das Schrumpfen und Quellen (Maßbeständigkeit, Maßstabilität) gegen Motten, Fäulnis usw. Am schlimmsten sind die Wortungeheuer Trockenreißfestigkeit, Naßreißfestigkeit, Quellfestausrüstung, Knitterfestmachung usw. „Feuerecht" ist mir merkwürdigerweise noch nicht begegnet.
[80]) Textilber. **28**, 436 (1947) u. **29**, 218 (1948). Liesegang, loc. cit. S. 48.
[81]) Chem. Zbl. **1947**, II, 949.
[82]) Textilber. **29**, 320 (1948).
[83]) Text. Prax. **2**, 63 (1947).
[84]) Kunstst. **37**, 178 u. 193 (1947) u. **39**, 119 (1949).
[85]) Angew. Chem. B. **19**, 70 (1947).

Erwähnenswert ist die Imprägnierung mit einem Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und -azetat in Mischung mit einem Diester der Azelainsäure und Glykol-monobutyläther[87]), sowie die Kondensate von Formaldehyd mit gewissen substituierten Arylguanaminen im Gemisch mit anderen, Aldehydharze bildenden Verbindungen, die hydrophobe Gruppen enthalten[88]). In neuester Zeit wird die „Trockenimprägnierung" empfohlen[89]) mittels in Wasser unlöslicher Seifen von Aluminium oder Zink oder Zirkon[89a]) die man in organischen Lösungsmitteln quellen läßt oder löst. Mit diesen kolloiden viskosen Lösungen wird das Gewebe imprägniert und dann das Lösungsmittel zum Verdunsten gebracht. Die Herstellung wasserfester gefärbter Überzüge[90]) ist gleichfalls möglich. Die Prüfung des Widerstandes von Geweben gegen Wasser erfolgt durch Regenprüfer[91]) und richtet sich nach der Art der Bewertung (Schutzwirkung, Dauerhaftigkeit, Tragbarkeit usw.). H. A. Schuyten u. Gen. geben eine Übersicht des Schrifttums der Verbindungen und Verfahren zur Erzielung der Wasserabweisung[92]). Dem Textilkongreß in Amsterdam 1947 erklärte A. Landolt die Verbesserung der Eigenschaften von Fasern und Färbungen[93]) durch ihre Behandlung mit hydrophoben Melamin-Formaldehyd-Verbindungen, die theoretischen Grundlagen dieser Verfahren und wie durch Eindringen der Harze ins Innere der Fasern deren Quellung verhindert wird. — Zur Verhinderung der Verschiebung von Kette und Schuß werden Kunstharz-Emulsionen, oder Seifen von Kolophonium, oder Zellulose-Abkömmlinge usw., z. B. „Appretan" „Fixoran", aber auch kolloide Kieselsäure eingelagert. Die Ware erhält dadurch auch eine erhöhte Reißfestigkeit[94]). — Gewebe mit ungenügender Tragefähigkeit[95]) zeigen nach S. H. Carter folgende Fehler: Verschießen oder Verfärben durch Schweiß, durch Sonnenlicht oder durch Anwendung photoaktiver Farbstoffe[30]), übermäßige Erholungsschrumpfung infolge Überspannung auf dem Spannrahmen. Die Bewertung der Tragefähigkeit (Brauchbarkeit, Bekleidungsfähigkeit) der Gewebe[96]) durch Prüfung des Schrumpfens, des Verschiebungswiderstands, der Netzbeständigkeit, der Echtheit und der Wirkung des Färbens und Bleichens schildert J. G. Williams. — Widerstand gegen Feuer. Phosphorsäure bildet noch immer den Hauptbestandteil der Zubereitungen zur Herstellung feuerfester Textilien. Harnstoffe und andere organische sowie anorganische Verbindungen werden jetzt mit verwendet. Kolloidwissenschaftliche Gesichtspunkte

[86]) Textilber. **29**, 72 u. 147 (1948). u. A. J. Hall, Kunstst. **38**, 240 (1948); s. a. Text. Prax. **4**, 79 (1949).
[87]) Kunstst. **37**, 114 (1947).
[88]) Textilber. **29**, 395 (1948).
[89]) Textilber. **29**, 392 (1948) u. **30**, 38 (1949).
[89a]) Textilber. **30**, 175 (1949).
[90]) F. Gund, Textilber. **28**, 144 (1947).
[91]) Text. Prax. **2**, 221 (1947) u. **3**, 406 (1948) s. a. J. H. Skinkle u. M. S. Lyra, ebenda **4**, 40 (1949).
[92]) Textile Research J. **18**, 396 u. 440 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 618/19 (1948).
[93]) Textilber. **29**, 182 (1948).
[94]) Textilber. **2**, 392 (1948) u. **30**, 175/6 (1949).
[95]) Dyer **100**, 762 (1948) nach Textilber. **30**, 86 (1949).
[96]) J. Text. Inst. **39**, 340 (1948) nach Textilber. **30**, 44 (1949).

treten in den Verfahren wenig zu Tage. Man verwendet Ammoniumphosphat oder -bromid in Mischung mit Harnstoff[97]), oder Dicyandiamid, Formaldehyd und Monoammoniumphosphat[98]), oder Phosphorsäure und Harnstoff, Thioharnstoff oder Alkylharnstoff[99]). Ein Optimum der Flammensicherheit wurde mit Lösungen von Harnstoff und Phosphorsäure im molaren Verhältnis und nach einer Reifedauer von 20 Min. bei 140° erzielt. Man vermutet, daß Phosphamsäure entsteht, die mit den Hydroxylgruppen der Zellulose reagiert[100]). Ferner werden verwendet Polyäthylenimin und Dipentaerythrito-hexaorthophosphat[101]), oder eine wässrige Dispersion von Polyvinylazetat, Trikresylphosphat (als Weichmacher), Antimontrioxyd, Mangankarbonat, Chromoxyd usw.[102]). Es kommen auch Aluminium oder Zirkon enthaltende Wachsemulsionen, Zinkchlorid, Borax und Essigsäure zur Verwendung[103]). Auch „Apyrin", ein Präparat, das 80% Stärke und Magnesium- u. Ammoniumsulfat enthält, verleiht Schutz gegen Feuer[104]). „Ungewöhnlich" feuerfeste Zelluloseester u. -äther erhält man mittels Ammoniumthiozyanat[99]). — Kühle Kleidung[105]). Ultrarot, der überwiegende und wärmende Bestandteil des Sonnenlichts, wird von den verschiedenen Farbstoffen verschieden absorbiert. Für die Untersuchung dieser Absorption erwies sich die Messung der Ultrarotreflexion als geeignet. Sie erfolgte von schwarzen Farbstoffen und ergab, daß Azofarbstoffe ultrarot am stärksten, Schwefelfarbstoffe am wenigsten und Küpenfarbstoffe sehr unterschiedlich reflektieren. Durch Auswahl der Farbstoffe ist es daher möglich, den Stoffen durch die Färbung kühlende Eigenschaften gegenüber dem Sonnenlicht zu verleihen.

10. Druckerei

Der maschinelle Kattundruck bewirkt im kolloiden Medium eine örtlich begrenzte Färbung. Das gilt auch für den Handdruck, der in neuerer Zeit als Filmdruck stark in Aufschwung kam. Er hat mit Filmen aber nichts zu tun. Vielmehr bedient man sich dabei feinster Seidengaze oder Bronzegaze, Gaze aus Bronze, Seide oder synthet. Fasern (Perlon) um den Druckansatz auf das Gewebe zu bringen. Außerdem werden lichtempfindliche Chromgelatine oder Chromfischleim und verschiedene Lacke benötigt, jetzt auch Polyvinylalkohol sowie andere synthetische Erzeugnisse, wie „Astrasol", verwendet[106]). Die neuesten Fortschritte im Textildruck schildert F. Farrington[107]) in der 5. John-Mercer-Vorlesung und den Aufstieg der Filmdruckerei in den letzten Jahren zu einer Industrie, erörtert E. S. Beton[108]). — Als hochwertiges Verdickungsmittel ist bei günstigem p_H und Abwesenheit von koagulierenden Mitteln Natriumalginat anzusehen. Es ist Stärke oder Traganth vorzuziehen, denn Stärkelösungen sind sehr elastisch, und ungenügend verkochte Traganthlösungen verlieren beim Verkochen ihre Struktur[109]). Ein englisches Verfahren empfiehlt für das Drucken Dispersionen von bestimmten in Wasser unlöslichen Farbstoffen in den wässrigen Lösungen amphoterer Beizen. Letztere enthalten einen wasserlöslichen Phenolalkohol, der die Farbstoffe auf der Faser fixiert. Ein anderes Verfahren schützt die Verdickung von wässrigalkoholischen Farbstofflösungen mit wasserlöslichen Methylzellulosen[110]). Aus flüssigen Phenol- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und Pigmenten wird ein in der Wärme härtender, also schnell trocknender Druckansatz erhalten[111]). Eine für die Druckerei bestimmte Kunststoffkombination besteht aus der Farbbasis (F) und einer farblosen Emulsion (E). Während F den Farbstoff, ein Bindemittel, ein organisches Lösungsmittel und Wasser enthält, besteht E aus einem Emulgator, Lösungsmittel und Wasser[112a]). — Da die bisher auf Wärmeleitung und Konvektion beruhenden Trocknungsverfahren zu ungleichmäßiger Trocknung führen, versucht man durch Ultrarotstrahlung die Trocknung auch im Innern der Fasern zu erzielen[112]). Doch sind diese Verfahren noch unwirtschaftlich[27]). Die sog. Rapidechtfarben, Rapidogene und Rapidazole[113]), die es erlauben, rasch und einfach unlösliche Azofarbstoffe im Druck zu erzeugen, weisen manche deutsche und ausländische Neuerungen auf[65]) [114]). In Amerika nennt man „Pharmasole" die konz. Lösungen von Rapidogenen, von denen vor dem Druck nur eine bestimmte Menge abzumessen und in die Verdickung einzurühren ist. Beachtlich ist das Neocoton-Verfahren der Ciba Aktiengesellschaft Basel, wonach ein Naphtol AS Pigment löslich gemacht und aufgedruckt, der Farbstoff also an die Faser gebunden wird. Hierauf folgt Abspaltung der löslich machenden Gruppe mittels Alkali. Auch der photographische Buntdruck hat weitere Versuche ausgelöst. Mit Hilfe der Kunstharze ist ein neues Pigmentdruckverfahren (Aridye) ausgearbeitet worden[27]). Es handelt sich um die Anwendung von Druckansätzen von Pigmenten, die mit Alkydharzen angerieben und mit Wasser emulgiert wurden. Bei 140° tritt Polymerisation und damit Fixierung des Farbstoffs ein[115]). Das „Photone"-Druckverfahren hebt angeblich alle bisherigen Ansichten

---

[97]) Text. Prax. **2**, 253 u. 349 (1947).
[98]) Textilber. **29**, 111 (1948).
[99]) J. H. Klaber u. J. Bjorksten, Textilber. **30**, 85 (1949).
[100]) Textilber. **29**, 381 (1948).
[101]) Textilber. **30**, 86 (1949).
[102]) ebenda S. 127.
[103]) Textilber. **29**, 218 (1948).
[104]) ebenda S. 356.
[105]) E. J. du Pont de Nemours u. Co., Textilber. **29**, 270 (1948); s. a. Technical Bull. **4**, 28 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 139 (1949).
[106]) E. Künzl, Textilber. **28**, 140 u. 275 (1947), E. Giehler, Text. Prax. **2**, 319 (1948); K. Scholl, ebenda **4**, 190 (1947); C. L. Wall, Textilber. **30**, 158 u. 175 (1949) u. G. Torinus, ebenda S. 202. Zahlreiche neue Lit. für den Filmdruck in Text. Techn. Digest **6**, 229—231, Märzheft 1949.
[107]) [108]) J. Soc. Dyers Colourists **8**, 269 u. 276 (1948) nach Textilber. **29**, 395 (1948).
[109]) M. G. Schicher, Chem. Zbl. **1947**, II, 96.
[110]) Dyer **100**, 33 u. **99**, 295 (1948) nach Textilber. **29**, 431 (1948).
[111]) Kunstst. **39**, 24 (1949).
[112]) M. Silvermann, Amer. Dyestuff Reporter **37**, 44 u. 62 (1948) nach Textilber. **29**, 179 (1948).
[112a]) s. aber M. F. Fleming, Text. Prax. **4**, 81 (1949).
[113]) K. Holzach, Die aromatischen Diazoverbindungen, S. 177 (Stuttgart 1947).
[114]) W. Seidenfaden, Textilber. **28**, 432 (1947), R. Prosiegel, ebenda, S. 63 u. Seidenfaden, Text. Prax. **4**, 85 (1949).
[115]) Textilber. 29, 30 (1948) s. a. Text. Prax. **4**, 301 (1949), sowie F. Nestelberger, Textilber. **30**, 214 (1949) u. F. Weisss, Kunststoffe in der Textilveredlung, Wien 1949, S. 169.

über die Grenzen, die dem Textildruck gesetzt sind auf[116]). Vom Negativ der Photographie des Musters wird ein transparentes Positiv angefertigt. Das Gewebe wird sensibilisiert. Gedruckt wird mit einer Glaswalze, auf der sich das transparente Druckmuster befindet und in der eine Quecksilberdampflampe angebracht ist, deren Strahlen durch die Walze auf das vorbehandelte Gewebe wirken. — Für waschechte, beständige Chintz-Ausrüstung[117]) bedruckter Baumwollgewebe, die auch chemischer Reinigung standhält, empfehlen E. Knup u. R. Aenishänslin die Imprägnierung mit einem Melamin-Präparat und Ammoniumchlorid bei p_H 6, Trocknung bei 40° und Härtung bei 120—140°. Empfehlenswert sind auch stark wachshaltige Stärkeappretur, verseiftes Carnaubawachs mit emulgiertem Paraffin versetzt u. ä.

II. Bastfasern

Flachs, Hanf, Ramie, Jute

Der Steigerung der Faserausbeute, besonders des Flachses, gilt die vermehrte Anstrengung der Forschungsinstitute und Industrie-Laboratorien. Die Wasserröste dürfte sich auch in Zukunft behaupten[118]). Geringwertiges Stroh (auch Ölleinstroh) wird nach dem Entholzen aufgeschlossen und durch Zerschneiden oder Zerreißen in Flokkenbast[119]) verwandelt. Eine Gebrauchswertsteigerung von Reinleinen durch Pektinhärtung mittels Formaldehyd hat A. Richter festgestellt[120]). Es wird dadurch das Herauslösen der Kittsubstanzen (Protopektin, Polygalakturonsäuren) durch alkalische Waschmittel verhindert und derart die Festigkeit erhöht. M. Lüdtke findet[121]), daß der Zellulosegehalt der Flachsfaser umso höher ist, je größer ihre Länge, Festigkeit und Feinheit sind. Auch die spezifische Viskosität solcher Flachszellulose steigt mit ihrer Festigkeit.

Zum Aufschließen (Cottonisieren) von Flachs, Hanf, Ramie und Nessel empfehlen H. Baier u. Gen.[122]) die Faser mit Natriumchlorit zu behandeln. Eine mikroskopische Unterscheidung von Flachs und Hanf unter Anwendung von Cyanin[123]) schildert A. Herzog. Die Zusammenhänge zwischen den Wachstumsfaktoren der Flachspflanze und der Flachsfaser untersuchte G. H. Veltman und schließt aus einer Beziehung zwischen Aschengehalt und Garnnummer, daß für die Feinheit des Bündels und des Garns die Begleitsubstanz entscheidend ist[124]). In Australien soll zur Entbastung von Ramie ein Verfahren gefunden worden sein, wobei nach einer Behandlung der grünen Stengel mit gespanntem Dampf die verholzten Bestandteile von der reinen entbasteten Ramiefaser sich leicht trennen lassen[125]). Die Ramiefaser erfreut sich neuestens überhaupt erhöhter Aufmerksamkeit, wie auch andere Berichte beweisen[126]). P. B. Sarkar u. Gen. stellen fest, daß die saure Natur der Jutefaser für die starke Aufnahme von basischen Farbstoffen verantwortlich ist. Sie ist praktisch dem Säuregrad äquivalent. Auch die andern Bastfasern wurden in dieser Richtung untersucht und die Aufnahme von Methylenblau gemessen. Es bestehen enge Beziehungen zwischen der letzteren und dem Säurewert[127]). — Beachtung verdienen die russischen Untersuchungen über Erhöhung der Ausbeute an langfaserigem Flachs und Hanf durch Verbesserung der mechanischen Aufbereitung[128]). — Es wird über eine dem Hanf ähnliche Faserpflanze Kenaf[129]) und über argentinische Fasern der Chaguar-, Caraguata- u. Ibera-Pflanzen berichtet, die als Ersatz für Jute in Betracht kommen[130]). — Ein Verfahren zum Bäuchen und Bleichen von Bastfasern mittels Kalkmilch bzw. Chlorgas gibt G. Ulrich an[131]). A. Klein berichtet allgemein über die Bleiche der Bastfasern und über die Beeinflussung der Fasereigenschaften durch sie[132]), während P. B. Sarkar u. H. Chatterjee in Laboratoriumsversuchen feststellten, daß die Festigkeit von Jute beim Bleichen mit 1,1proz. Natriumchlorit (p_H 3,4—10,3) kaum verändert wird. Die Festigkeit von nasser Jutefaser wird erniedrigt, wenn die Faser vorher eine alkalische Behandlung erfuhr[133]). — Laboratoriums- u. Betriebsversuche berechtigen zu der Gewißheit, daß Natriumchlorit in der Bastfaserbleiche künftig eine wichtige Rolle spielen wird[134]). — Weitere Literatur zu Bastfasern: Leinen, das nicht knittert, Textilber. **30**, 175 (1949); A. P. Wolkow u. Mitarb., Reißfestigkeit der Leinfaser nach Erweichung in Wasser, Text. Prax. **4**, 36 (1949); Flachsanbau in Australien, Tex. Prax. **4**, 36 (1948); Schlichten von Jute, Textilber. **30**, 169, 217 u. 270 (1949); L. Murat, Hanf-Flockenbast, Text. Prax. **4**, 79 (1949); W. Hoffmann, Züchtung von Nessel, Ramie, Flachs u. Hanf, Textilber. **30**, 209 (1949); Gewinnung der Brennesselfaser, Text. Prax. **4**, 148 (1949); P. C. Bourcier, Verarbeitung u. Zukunft des Ginsters, Text. Prax. **4**, 79 (1949).

(Fortsetzung folgt)

---

[116]) Textile Mercury u. Argus **118**, 419 (1948) nach Textilber. **29**, 274 (1948).

[117]) Text. Prax. **3**, 403 (1948), F. Lewis, English Chintz Benfleet 1935.

[118]) Eine biochem. Untersuchung der Flachsröste wurde von W. B. Jackson u. R. J. McIlroy durchgeführt, Textilber. **29**, 393 (1948).

[119]) K. Thoni, Chem. Zbl. **1947**, II, 760, sowie K. Ch. Menzel, Textilber. **29**, 93 u. 131 (1948), siehe weiter M. Lüdtke, ebenda, S. 199.

[120]) Textilber. **28**, 129 (1947).

[121]) Angew. Chem. B. **19**, 147 (1947).

[122]) DRP 747430 nach Textilber. **28**, 144 (1947), siehe auch P. Eckert u. E. Kanert, die den Aufschluß mittels Ozon empfehlen, Chem. Zbl. **1947**, II, 760.

[123]) Textilber. **28**, 145 (1947).

[124]) Textilber. **28**, 405 (1947) u. **29**, 4 u. 42 (1948). Der gleiche Verfasser berichtet über das im keimenden Leinsamen enthaltene Glukosid Linamarin und die Linamarase, S. 310.

[125]) W. F. Prehn, Text. Prax. **3**, 361 (1948); Textile Mfr. **74**, 304 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 95 (1949).

[127]) Text. Prax. **3**, 40 (1948) u. Textilber. **29**, 146 (1948).

[128]) Text. Prax. **2**, 220 (1947).

[129]) M. S. Klebanow, Chem. Zbl. **1947**, II, 88 u. J. C. Crane, Textilber. **29**, 317 (1948).

[130]) Textilber. **29**, 317 (1948).

[131]) DRP 745621 nach Textilber. **28**, 143 (1947).

[132]) Textilber. **30**, 42 (1949).

[133]) Text. Prax. **3**, 403 (1948).

[134]) H. Baier, Text. Prax. **4**, 131 (1949).

Patent-Teil

Herstellung von Vinylchlorid

Von Franz Kainer (Reicholzheim/Tauber) (Eingegangen am 1. Juni 1949)

Von den vollsynthetischen, durch Polymerisation aus einfachen Bausteinen gewonnenen Kunststoffen besitzt das Polyvinylchlorid wohl die größte Bedeutung.

Diese hervorragende Stellung innerhalb der Kunststoffe ist vor allem auf die wertvollen Eigenschaften des Polyvinylchlorids zurückzuführen. Es ist bekannt durch seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse: Durch Säuren, Alkalien, Reduktions- und Oxydationsmittel wird Polyvinylchlorid nicht angegriffen, und es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Seine Verwendung als Kunststoff verdankt Polyvinylchlorid ferner dem Umstand, daß es weichgestellt weichgummiähnliche Eigenschaften besitzt, ohne die Nachteile des Weichgummis aufzuweisen.

Die Herstellung und Verarbeitung von Polyvinylchlorid hat in den letzten Jahren einen ungeahnten Aufschwung, gerade im Ausland genommen, während in Deutschland, dem Geburtslande des Polyvinylchlorids, die Entwicklung durch den Krieg und dessen Folgen schwer gehemmt wurde.

Während z. B. vor 10 Jahren die Herstellung von Polyvinylchlorid in den Vereinigten Staaten von Nordamerika mengenmäßig kaum ins Gewicht fiel, hat dieselbe bereits im Jahre 1948 80000 Jahrestonnen überschritten, ohne daß diese Aufwärtsentwicklung abgeschlossen ist.

Auch in anderen Ländern nimmt die Herstellung von Polyvinylchlorid sprunghaft zu.

Die Herstellung solch großer Mengen dieses Kunststoffes setzt nicht nur voraus die Beherrschung des Polymerisationsverfahrens, sondern daß auch die zur Polymerisation erforderliche monomere Verbindung, das Vinylchlorid, in ausreichenden Mengen zur Verfügung steht.

Es bedurfte jahrelanger Forschertätigkeit, um technisch brauchbare Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid zu entwickeln.

Im nachfolgenden sind nun diese verschiedenen Vorschläge zur Herstellung von Vinylchlorid eingehend behandelt.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, kann man zu Vinylchlorid auf verschiedenen Wegen gelangen.

Man kann einmal von höher chlorierten Kohlenwasserstoffen ausgehen und diese durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in Vinylchlorid überführen.

Nach diesem Verfahren wird, ausgehend vom Dichloräthan, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika Vinylchlorid hergestellt, da dort ausreichende Mengen von Äthylen zur Verfügung stehen.

Bei den in Deutschland üblichen Verfahren wird von Azetylen ausgegangen, welches aus Kalk und Kohle gewonnen wird. An Azetylen läßt sich unter bestimmten Bedingungen Chlorwasserstoff anlagern, wobei ebenfalls Vinylchlorid entsteht.

Als Quelle für den Chlorwasserstoff kann auch Dichloräthan dienen, welches sich mit Azetylen bei bestimmter Führung der Reaktion zu Vinylchlorid umsetzt.

Schließlich sind auch Verfahren bekanntgeworden, nach welchen man unter bestimmten Arbeitsbedingungen bei der Chlorierung von Äthylen oder Äthan direkt Vinylchlorid erhalten kann.

1. Durch Halogenwasserstoffabspaltung

a) Aus Dichloräthan

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff kann beim Dichloräthan entweder durch alkalische Verseifung oder mit Hilfe von geeigneten Katalysatoren, unter Umständen aber auch durch Erhitzen auf hohe Temperaturen erfolgen.

Auf diese Weise kann man sowohl vom 1,2-Dichloräthan als auch vom 1,1-Dichloräthan ausgehend, Vinylchlorid erhalten.

Alkalische Verseifung

Aus dem durch direkte Anlagerung von Chlor an Äthylen erhaltenen 1,2-Dichloräthan hat bereits Regnault[1]) bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Vinylchlorid gemäß der Gleichung

$$CH_2Cl—CH_2Cl+KOH=CH_2=\!=CHCl+H_2O+KCl$$

dadurch erhalten, daß er das Gemisch von 1,2-Dichloräthan und alkoholischer Kalilauge 4 Tage lang stehen ließ und dann erwärmte.

Später haben A. Würtz und Frapolli[2]) gefunden, daß auch 1,1-Dichloräthan mit Natriumäthylat nach der Gleichung

$$CH_3-CHCl_2+CH_3\cdot CH_2ONa$$
$$=CH_2=\!=CHCl+CH_3CH_2OH+NaCl$$

zu Vinylchlorid verseift werden kann.

In der Folge ist diese Verseifung von Dichloräthan zu Vinylchlorid mehrfach untersucht worden.

Nach der von I. Ostromysslenski[3]) vorgeschlagenen Arbeitsweise erhält man Vinylchlorid wie folgt:

zu 100 g 90prozentigem Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser werden 100 g 1,2-Dichloräthan und 160 ccm 96prozentiger Äthylalkohol zugesetzt. Beim Kochen entwickelt sich Vinylchlorid in einer Ausbeute von 85 Prozent der Theorie.

Bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 1,2-Dichloräthan mit säurebindenden Mitteln, wie z. B. Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd, soll zweckmäßig in Gegenwart von Methylalkohol gearbeitet werden, da dieser besser wasserfrei zu halten ist als Äthylalkohol und auch Natriumhydroxyd besser löst.

Zur Herstellung von Vinylchlorid durch alkalische Verseifung von Dichloräthan sind später verschiedene Verfahren entwickelt worden.

Nach W. P. Komarow, P. I. Pawlowitsch und S. B. Korotkewitsch[4]) wird Dichloräthan in wässrig-alkoholischer Natronlauge vermischt und

[1]) Regnault, Liebigs Ann. Chem. **14**, 30 (1835).

[2]) A. Würtz u. Frapoli, Liebigs Ann. Chem. **108**, 224 (1858).

[3]) I. Ostromysslenski, J. Russ. Phys. chem. Ges. **48**, 1143

[4]) Russ. P. 51962, W. P. Komarow, P. I. Pawlowitsch und S. B. Korotkewitsch.

ein Teil der Mischung mittels eines Injektors in den Reaktionsraum eingeblasen, während der andere Teil im Reaktionsraum durch festes Natriumhydroxyd filtriert wird. Das gebildete Vinylchlorid wird ununterbrochen abgeführt und fraktioniert.

Bei der Gewinnung von Vinylchlorid aus Dichloräthan durch Einwirkung von Natron- oder Kalilauge in alkoholischer Lösung wird nach einem anderen Vorschlag[5]) in Gegenwart von Glykolen oder ihren Äthern, die noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, gearbeitet.

2,5 bis 3 kg Dichloräthan werden mit 25 g Diäthylenglykolmonoäthyläther versetzt und 1 kg gekörntes Natrium portionsweise eingetragen. Dabei entsteht Vinylchlorid, dessen Bildungsmenge mit dem Zusatz von Dichloräthan geregelt wird.

S. L. Brous[6]) erhitzt wieder 1,1-Dichloräthan bei Atmosphärendruck in Gegenwart von Wasser und einem flüchtigen, in Wasser löslichen Alkohol, wie Methylalkohol, mit konzentrierter Natronlauge, wobei der Natriumhydroxydgehalt der Lauge unterhalb der dem 1,2-Dichloräthan äquivalenten Menge liegt.

Die Verseifung von 1,2-Dichloräthan gelingt nach Ch. O. Young[7]) auch durch Erhitzen mit wässrigem Ätzalkali unter Druck.

Neben anderen Reaktionsprodukten wird ferner bei der Verseifung der Dichloräthans mittels Natriumkarbonatlösungen auch Vinylchlorid erhalten[8]).

Für die großtechnische Gewinnung von Vinylchlorid kommen jedoch die vorbeschriebenen Verfahren nicht in Betracht.

Katalytische Chlorwasserstoffabspaltung

Einfacher und rascher läßt sich die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Dichloräthan auf katalytischem Wege erzielen[9]).

Die Bildung von Vinylchlorid gelingt z. B. dann, wenn man 1,2-Dichloräthan mit Alkoholen oder deren funktionellen Derivaten bei höheren Temperaturen über Aluminiumoxyd oder aktives Tonerdegel oder andere Oxyde, z. B. des Thoriums, Titans, Zirkoniums, oder über Phosphate oder Borate des Aluminiums, Silbers, Cadmiums, Zinns, Eisens, Chroms, Kalziums, Urans leitet[10]).

Bei Verwendung von Methylalkohol erfolgt diese Umsetzung nach der Gleichung

$$CH_2Cl-CH_2Cl+CH_3OH=CH_2{=}{=}CHCl+CH_3Cl+H_2O$$

So erhält man z. B. aus 1,2-Dichloräthan und Methylalkohol beim Überleiten dieser Verbindungen über Aluminiumoxyd bei 290° Vinylchlorid neben Methylchlorid und Wasser.

D. Ph. Baxter, W. A. M. Edwards und R. M. Winter[11]) leiten wieder 1,2-Dichloräthan, mit der achtfachen Menge Wasserdampf verdünnt, mit einer großen Geschwindigkeit durch eine auf 800 bis 1000° heiße mit Bimsstein gefüllte Reaktionskammer.

An Stelle von Wasserdampf können auch andere Verdünnungsmittel, z. B. Chlorwasserstoff, Stickstoff oder Kohlendioxyd, benützt werden.

Bimsstein als Kontakt zur Chlorwasserstoffabspaltung von 1,2- aber auch 1,1-Dichloräthan hat im übrigen schon früher H. Biltz[12]) vorgeschlagen. Die Chlorwasserstoffabspaltung gelingt, wenn man die Dämpfe von Dichloräthan über diesen auf Rotglut erhitzten Kontakt leitet.

Bei der von J. B. Senderens[13]) beschriebenen Arbeitsweise erfolgt die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei einer Temperatur von 350°.

Später hat die Firma I. G. Farbenindustrie A.G.[14]) einen weit günstigeren Katalysator für diese Reaktion in aktiver Kohle festgestellt. An diesem Kontakt geht die Abspaltung eines Chlorwasserstoffmoleküls bei zufriedenstellender Geschwindigkeit schon bei einer Temperatur von 250° quantitativ vor sich. Arbeitet man bei höheren Temperaturen, z. B. 300 bis 350°, so kann in der gleichen Zeit in ein und demselben Kontaktraum ein Vielfaches an 1,2-Dichloräthan umgesetzt werden.

Als katalytisch besonders wirksam haben sich die mit Phosphorsäure oder bei Aktivierungstemperaturen Phosphorsäure abspaltenden aktivierten Kohlen erwiesen[15]).

Zur Darstellung von Vinylchlorid führt man die Dämpfe von 1,2-Dichloräthan zweckmäßig in einer das Umsetzungsvermögen der Aktivkohle jeweils übersteigenden Menge durch ein Kontaktrohr, das mit aktiver Kohle beschickt ist und auf einer Temperatur oberhalb 230° gehalten wird.

Bei einer Temperatur von 230° werden je Stunde und Liter Kontaktmasse etwa 10 bis 20 g Vinylchlorid gebildet, bei 300° dagegen etwa 110 bis 170 g.

Das nicht umgesetzte 1,2-Dichloräthan wird durch Kondensation aus dem Vinylchlorid niedergeschlagen und in den Prozeß zurückgeführt. Aus den Reaktionsgasen wird der gebildete Chlorwasserstoff durch Auswaschen mit Wasser entfernt und das Vinylchlorid durch Tiefkühlung oder Aufnahme in einem Lösungsmittel gewonnen.

Die Herstellung von Vinylchlorid durch katalytische Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 1,2-Dichloräthan hat neuerdings in den Vereinigten Staaten von Nordamerika technische Bedeutung erlangt.

Als Ausgangsmaterial dienen Äthylen oder äthylenhaltige Gase, wie solche bei der Destillation, bei der thermischen oder katalytischen Spaltung, bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen und dgl. Verfahren anfallen und neben Äthylen, Äthan, Methan und Stickstoff, mitunter auch höhersiedende Kohlenwasserstoffe enthalten.

Von diesen Äthylen enthaltenden Gasen ausgehend stellt die Firma Shell Development Co.[16]) in einem kombinierten Verfahren durch

---

[5]) F. P. 885877, Union des Fabriques des Textiles Artificiels Fabelta Soc. An.

[6]) A. P. 2041814, B. F. Goodrich Co.

[7]) A. P. 1752049, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[8]) A. L. Klebanski und I. M. Dolgopolski, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. 7, 790 (1934).

[9]) F. Krczil, Techn. Adsorptionsstoffe i. d. Kontaktakalyse (Leipzig 1938), s. 239, 599.

[10]) F. P. 805563, I. G. Farbenindustrie A. G.

[11]) E. P. 363009, Imperial Chemical Industries Ltd.

[12]) H. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3524 (1902).

[13]) J. B. Senderens, Bull. Soc. chim. France **1908**, 828; C. R. Hebd. Acad. Sci. **146**, 1213 (1908).

[14]) D. R. P. 585793, I. G. Farbenindustrie A. G.

[15]) D. R. P. 371691, D. R. P. 408926 Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius & Brüning.

[16]) F. P. 918985, Shell Development Co.

Chlorierung zunächst 1,2-Dichloräthan her und führt dieses durch katalytische Chlorwasserstoffabspaltung in Vinylchlorid über.

In der ersten Chlorierungsstufe erfolgt zunächst die Anlagerung von 1 Molekül Chlor an die Doppelbindung von Äthylen unter Bildung von 1,2-Dichloräthan, und zwar bei Temperaturen von 20 bis 150°, vorzugsweise 50 bis 100°. Chlor soll hierbei in solchen Mengen vorhanden sein, daß praktisch das gesamte Äthylen umgesetzt wird; ein Überschuß ist zu vermeiden. Die Chlorierung erfolgt bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, z. B. bei 2 bis 15 at, in Gegenwart von Katalysatoren, hauptsächlich Kalziumchlorid, allein oder zusammen mit Halogeniden von Barium, Strontium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Blei, Molybdän, Aluminium, Antimon, zweckmäßig in feinverteilter oder granulierter Form und in Gegenwart von Trägern, wie Bimsstein, Kieselsäuregel oder Kohle.

Aus dem gebildeten 1,2-Dichloräthan wird Chlorwasserstoff abgespalten, und zwar durch Erhitzen des Dichloräthans in Gegenwart von Kontaktstoffen, wie Bimsstein, Quarz oder gebranntem Ton. Hierbei wird Vinylchlorid und Chlorwasserstoff erhalten. Letzterer wird in einer zweiten Chlorierungsapparatur mit dem dort eingeführten Äthylen oder solches enthaltenden Gasen bei 150 bis 300°, vorzugsweise 200 bis 270° und etwa 5 at Druck chloriert. Die Chlorierung erfolgt in Gegenwart eines Katalysators, der ein Halogenid eines Metalls, wie Kupfer und bzw. oder Eisen und außerdem Strontium-, Titan-, Vanadium-, Chrom-, Mangan-, Kobalt- oder Nickelchlorid enthält und auf Trägern aufgebracht sein kann. Man beschickt die zweite Chlorierungsapparatur mit einer solchen Menge an Äthylen, daß diese für die Umsetzung mit der eingeführten Menge an Chlorwasserstoff ausreicht.

Die technische Darstellung von Vinylchlorid nach diesem Verfahren kann z. B. in folgender Weise erfolgen:

Die gasförmige Fraktion aus dem Rektifizierungsadsorber einer katalytischen Spaltung bestehend aus 26 Mol-Prozent Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd, 51,4 Mol-Prozent Methan, 13,2 Mol-Prozent Äthylen und 8,4 Mol-Prozent Äthan und 1 Mol-Prozent hochsiedender Anteile wird in zwei Ströme geteilt.

Einer derselben wird mit einer Menge Chlor, die dem stöchiometrischen Äquivalent des Gehaltes an Äthylen entspricht, vermengt und das Gemisch bei maximal 90° mit Kalziumchlorid in Berührung gebracht, wobei ziemliche Umsetzung des Äthylens zu 1,2-Dichloräthan erfolgt. Aus dem austretenden Gasstrom wird letzteres abgetrennt und destilliert. Das ziemlich reine Produkt wird vorgewärmt und bei einem absoluten Druck von 13,6 kg/cm² und bei 630° thermisch gespalten, und dabei werden erhalten:

1 Mol-Prozent Methylchlorid,
42,2 Mol-Prozent Vinylchlorid,
12,5 Mol-Prozent 1,2-Dichloräthan,
1,1 Mol-Prozent Trichlorpropan und
43,2 Mol-Prozent Chlorwasserstoff.

Das Gasgemisch wird in seine Bestandteile zerlegt, die dichloräthanhaltige Fraktion in das System zurückgeleitet und der Chlorwasserstoff mit frischem Ausgangsgas in der zweiten Zone mit Luft in Gegenwart eines aus Kupferchlorid und aktiviertem Aluminium bestehenden Katalysators auf 243° erhitzt (1 Mol Luft auf 1,8 Mol Chlorwasserstoff). Gleichzeitig wird zur Aufrechterhaltung der Temperatur und des verflüssigten Zustandes des Katalysators Wasserdampf eingeleitet; hierbei wird Äthylen zu 80 Prozent in 1,2-Dichloräthan umgewandelt. Der austretende Gasstrom wird mit Wasser gewaschen, neutralisiert und in Gegenwart von Kerosin einer extrahierenden Destillation unterworfen. Das 1,2-Dichloräthan wird in das Verfahren zurückgeleitet. Bei dieser Arbeitsweise werden 78,5 Prozent des eingesetzten Äthylens in Vinylchlorid umgewandelt.

Thermische Chlorwasserstoffabspaltung

Unter bestimmten Arbeitsbedingungen gelingt die Chlorwasserstoffabspaltung aus Dichloräthan auch durch einfaches Erhitzen des letzteren auf hohe Temperaturen, z. B. nach dem bereits beschriebenen Verfahren von D. Ph. Baxter, W. A. M. Edwards und R. M. Winter[17]) unter Fortlassung des Bimsstein-Kontaktes.

Bei der Herstellung von Vinylchlorid durch thermische Zersetzung von Dichloräthan wird zur Vermeidung der unerwünschten Azetylenbildung nach einem anderen Verfahren[18]) in einem glattwandigen Rohr, z. B. aus Glas, bei Temperaturen von etwa 600 bis 650° gearbeitet.

Temperatur- und Strömungsgeschwindigkeit von Dichloräthan sind so zu regeln, daß die Zersetzung unter 70 Prozent des durchgesetzten Dichloräthans bleibt. Unzersetztes Dichloräthan wird nach Zerlegung der Reaktionsprodukte in den Kreislauf zurückgeführt. Bei dieser Arbeitsweise betragen die Ausbeuten an Vinylchlorid bis zu 98,7 Prozent der Theorie.

b) Aus Trichloräthan

Nach einem Verfahren der Firma I. G. Farbenindustrie A. G.[19]) kann man auch aus 1,1,2-Trichloräthan unter Abspaltung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff reines hochprozentiges Vinylchlorid erhalten, wenn man das 1,1,2-Trichloräthan bei erhöhter Temperatur mit Zink, Eisen oder Aluminium in geeigneter Verteilung in Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf behandelt.

Man setzt z. B. ein Gemisch von Eisenfeilspänen, Wasser und Trichloräthan unter Druck einer Temperatur von 100 bis 120° aus.

Von Zeit zu Zeit läßt man das Vinylchlorid in eine Kühlvorrichtung abblasen, aus der es gesammelt wird.

Technische Bedeutung hat jedoch dieses Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid nicht erlangt.

c) Aus symmetrischem Dichloräthylen

Durch Chlorwasserstoffabspaltung und gleichzeitige Hydrierung konnte P. Breteau[20]) aus symmetrischem Dichloräthylen nach der Gleichung

$$CHCl = CHCl + H_2 = CH_2 = CHCl + HCl$$

Vinylchlorid erhalten.

---

[17]) E. P. 363009, Imperial Chemical Industries Ltd.

[18]) F. P. 890679, Solvay & Cie.

[19]) D. R. P. 525309, F. P. 703767, I. G. Farbenindustrie A. G.

[20]) F. P. 521801, P. Breteau.

Diese Umsetzung gelingt bei der Hydrierung von symmetrischem Dichloräthylen mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren der Platingruppe, vorzugsweise feinverteiltem Palladium.

Aus dem Reaktionsgemisch wird der entstandene Chlorwasserstoff durch Alkalisalze, z. B. Karbonate, entfernt und das Vinylchlorid durch Ausfrieren der Lösung gewonnen.

2. Durch Chlorwasserstoffanlagerung

a) An Azetylen

Es ist das bleibende Verdienst des deutschen Chemikers F. Klatte, einen von den vorbeschriebenen Verfahren abweichenden und einfacheren Weg zur Gewinnung von Vinylchlorid gefunden zu haben.

Nach diesem Forscher[21]) wird zur Darstellung von Vinylchlorid von dem aus Kalziumkarbid und Wasser erhaltenen Azetylen ausgegangen.

Die Kondensation von Azetylen und Chlorwasserstoff gemäß der Gleichung

$$CH \equiv CH + HCl = CH_2 = CHCl$$

erfolgt bei höherer Temperatur in Gegenwart von bestimmten Katalysatoren.

Von H. Plauson[22]) ist zwar später angegeben worden, daß die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azetylen auch in Abwesenheit von Katalysatoren, und zwar dann erfolgt, wenn man beide Gase bei Temperaturen von 100 bis 120° unter erhöhtem Druck von 1 bis 2 Atmosphären zur Einwirkung bringt.

Nach diesen Angaben werden 26 Gewichtsteile Azetylen und 36 Gewichtsteile Chlorwasserstoff, die beide vorher gereinigt und getrocknet wurden, gemischt und durch einen Kompressor in einen Autoklaven unter 1 bis 2 Atmosphären Druck eingedrückt und auf 100 bis 120° während 10 bis 24 Stunden erwärmt.

Man erhält 30 bis 35 Gewichtsteile Vinylchlorid und 5 bis 6 Gewichtsteile eines sirupösen Polymerisationsproduktes von Vinylchlorid.

Das Vinylchlorid wird mit alkalihaltigem Wasser gewaschen, um den freien Chlorwasserstoff zu binden, und dann über Chlorkalzium getrocknet.

Dieses Plausonsche Verfahren hat sich aber in der Technik nicht behaupten können. Man zieht die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azetylen in Anwesenheit von Katalysatoren vor.

Bei der katalytischen Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azetylen gelangt man mitunter zu Vinylchloridsorten, die aus unkontrollierbaren Gründen unter den üblichen Bedingungen nur schwer oder gar nicht zur Polymerisation zu bringen sind.

Nach H. Berg und E. Kalb[23]) kann man jedoch regelmäßig polymerisationsfreudige Vinylchloride erhalten, wenn man bei deren Herstellung nicht von reinem Azetylen ausgeht, sondern das bei der Umsetzung von technischem Kalziumkarbid mit Wasser oder Wasserdampf entstehende Rohgas, lediglich getrocknet — vorzugsweise mit Kalziumkarbid — aber mit seinen Verunreinigungen unmittelbar zur Reaktion bringt.

Mit einem solchen trockenen, aber ungereinigten Azetylen erhält man bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff, gleichgültig nach welcher Methode und mit welchen Katalysatoren man die Anlagerung vornimmt, leicht polymerisierbares Vinylchlorid.

Die katalytische Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azetylen kann sowohl in Gegenwart von festangeordneten als auch in Gegenwart von gelösten oder in flüssigen Medien suspendierten Kontakten erfolgen.

In Gegenwart fest angeordneter Katalysatoren

In höchst einfacher Weise und in vorzüglicher Ausbeute kann man nach F. Klatte[21]) Vinylchlorid erhalten, wenn man ein Gemisch von Azetylen und Chlorwasserstoff über bestimmte Katalysatoren leitet.

Besonders wirksam sind Quecksilberverbindungen, doch gibt es noch zahlreiche andere Verbindungen, z. B. Metalle, saure oder basische Oxyde, Salze oder dgl., die mehr oder weniger katalytisch wirken.

Die Temperatur, auf der der Katalysator zu halten ist, hängt von der Natur desselben ab. Meist arbeitet man bei 150 bis 210°, jedoch kann man auch bei höheren oder tieferen Temperaturen arbeiten.

Von den Quecksilbersalzen eignet sich besonders das Quecksilberchlorid, welches zweckmäßig auf poröse Stoffe, wie Bimsstein oder Koks aufgetragen wird.

Beispielsweise wird Koks, der mit Quecksilberchlorid beladen ist, in einem Rohr auf 180° erhitzt. Durch das Rohr werden gleiche Volumina von Azetylen und trockenem Chlorwasserstoff geleitet. Das hierbei quantitativ gebildete Vinylchlorid wird dann kondensiert.

An Stelle der vorbeschriebenen Trägerstoffe hat man später als Träger für das Quecksilberchlorid oberflächenaktive Stoffe vorgeschlagen.

Die Firma Solvay et Cie[25]) benützt einen Katalysator, der aus auf Aluminiumhydroxyd niedergeschlagenem Quecksilberchlorid besteht. Dieser Träger verleiht dem Chlorid eine genügende Aktivität, um die Kondensation von Azetylen und Chlorwasserstoff bei Temperaturen, bei der die Dampfspannung des Quecksilberchlorids vernachlässigt werden kann, vollständig zu gestalten.

Von oberflächenaktiven Stoffen ist auch Kieselsäuregel als Träger für Quecksilberchlorid als geeignet befunden worden.

J. van Dalfsen und J. P. Wibaut[26]) haben z. B. festgestellt, daß beim Überleiten von Azetylen-Chlorwasserstoff-Gemischen bei 195° Vinylchlorid in einer Ausbeute von 96 bis 98 Prozent erhalten wird.

Zur Bereitung eines brauchbaren Quecksilberchlorid-Kieselsäuregel-Kontaktes haben H. E. Fierz-David und Hch. Zollinger[27]) folgende Vorschrift angegeben.

120 g mit reiner konzentrierter Salzsäure gewaschenes und getrocknetes Kieselsäuregel werden mit einer heißen Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Wasser gut verrührt und 24 Stunden bei 120 bis 130° getrocknet.

---

[21]) D. R. P. 278249, Chemische Fabrik Griesheim Elektron.

[22]) D. R. P. 362750, A. P. 1425130 F. P. 533578, Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H.

[23]) D. R. P. 720686, Chemische Forschungsges. m. b. H.

[25]) Belg. P. 448831, Solvay et Cie.

[26]) J. van Dalfsen und J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 636 (1932).

[27]) H. E. Fierz-David u. Hch. Zollinger, Helv. chim. Acta **28**, 1123 (1945).

Über diesen, auf 200° erhitzten Kontakt werden stündlich je 1,80 Liter Azetylen und Chlorwasserstoff geleitet.

Die Ausbeute an Vinylchlorid liegt unmittelbar nach der Inbetriebnahme des Kontaktes unter 60 Prozent und erreicht erst nach etwa 10 Stunden die volle Aktivität.

Die katalytische Aktivität des auf Kieselsäuregel niedergeschlagenen Quecksilberchlorids bleibt jedoch nur dann erhalten, wenn man die zur Kondensation benützten Ausgangsgase Azetylen und Chlorwasserstoff in völlig trockenem Zustand verwendet.

Als Träger für das Quecksilberchlorid wird ferner vielfach Aktivkohle verwendet.

Unter Benützung von auf aktiven Trägerstoffen, vorzugsweise aktiver Kohle, niedergeschlagenen Quecksilbersalzen kann man z. B. nach einem Verfahren der Firma Soc. Belg. de l'Azote et des Produits Chimiques du Marley Soc. An.[28]) in der Weise arbeiten, daß man die gesamte Katalysatormasse in zwei Teile teilt, die man durch Umkehrung des Stromes der reagierenden Gase und geeignete Erhitzung oder Abkühlung abwechselnd in der Wärme als Katalysator für die Reaktion und in der Kälte als Sammler für die Quecksilbersalze einwirken läßt.

Ein Gemisch von Azetylen und trockenem Chlorwasserstoff (105 bis 110 Liter je Stunde) wird in zwei Rohre von 1 Liter Fassungsraum, die mit Quecksilberchlorid imprägnierte Aktivkohle enthalten, eingeleitet. Ein Dreiweghahn gestattet abwechselnd eine Röhre als auf 140° geheizten Reaktionsofen, die andere bei gewöhnlicher Temperatur als Sammler für das flüchtige Quecksilbersalz zu verwenden und umgekehrt.

Alle 8 bis 10 Stunden kehrt man die Richtung des Gasstromes um.

Das die zweite Röhre verlassende Reaktionsgemisch wird von Chlorwasserstoff freigewaschen und liefert 265 g je Stunde Vinylchlorid 99,9prozentig.

Der bei der Herstellung von Vinylchlorid aus Azetylen und Chlorwasserstoff erschöpfte Quecksilberchlorid-Träger-Kontakt wird nach D. G. Jones und M. Phillipson[29]) zur Wiederbelebung mit Chlor bei erhöhter Temperatur und danach mit Chlorwasserstoff ebenfalls bei erhöhter Temperatur behandelt, um das absorbierte Chlorgas zu entfernen.

Ein Quecksilberchlorid-Tonerde-Kontakt hat für Azetylen und Chlorwasserstoff einen Umsetzungsgrad zu Vinylchlorid von 96 bis 98 Prozent. Nach Einwirkung von Schwefelwasserstoff ist der Wirkungsgrad nur noch 13 Prozent. Danach wird der Katalysator 1 Stunde lang im Chlorstrom auf 100° erhitzt und anschließend in einem Chlorwasserstoffstrom. Die Wirksamkeit des Katalysators beträgt wieder 98 Prozent.

Neben Quecksilberchlorid vermögen, wie bereits F. Klatte[30]) festgestellt hat, auch anderen Verbindungen die Anlagerung von Azetylen an Chlorwasserstoff unter Bildung von Vinylchlorid zu katalysieren.

Eine solche Kondensation bewirken nach Angaben der Firma Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[31]) Verbindungen der zweiten Gruppe des periodischen Systems, die auf großoberflächigen Trägern, wie Aktivkohle oder Kieselsäuregel niedergeschlagen werden.

Beispielsweise werden gleiche Volumina Azetylen und Chlorwasserstoff bei 200° über mit Wismutchlorid getränkte hochaktive Kohle geleitet.

Je Stunde und Liter Katalysatorraum können 100 g Vinylchlorid und 8 bis 10 g 1,1-Dichloräthan erhalten werden.

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators ist noch nach 100 Stunden unverändert.

Mit auf aktiver Kohle niedergeschlagenem Wismutchlorid oder auf hochaktiver Kohle oder Kieselsäuregel niedergeschlagenen Verbindungen von Antimon, Vanadium, Aluminium, Zink, Eisen, Barium, Strontium, Kalzium oder Magnesium katalysieren auch H. Berg und E. Kalb[32]) die Bildung von Vinylchlorid aus Azetylen und Chlorwasserstoff.

Als Katalysator eignet sich z. B. eine hochaktive Kohle, die mit einer salzsauren Lösung von Wismutchlorid getränkt und im Chlorwasserstoff-Strom getrocknet ist. Man leitet bei 200° stündlich ungefähr 75 bis 100 Liter trockenes Salzsäuregas über 1000 ccm dieses Katalysators. Es werden je Stunde und Liter Katalysatorraum 100 g Vinylchlorid neben 8 bis 10 g 1,1-Dichloräthan erhalten.

Hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität stehen jedoch diese Kontakte weit hinter derjenigen der Quecksilberverbindungen zurück. Dies gilt insbesondere für die Erdalkalichloride.

Die katalytische Wirkung der letzten läßt sich aber durch Zusatz kleinster Mengen von Quecksilberchlorid, etwa 0,1 bis 2 Prozent, stark erhöhen und dabei die Haltbarkeit der Katalysatoren verlängern[33]).

Vorteilhaft wird Azetylen im Überschuß, etwa bis zur vierfachen Menge, angewandt und das nicht umgesetzte Azetylen nach dem Abtrennen des gebildeten Vinylchlorids in den Reaktionsraum zurückgeleitet.

Mit Katalysatoren, die aus Gemischen von auf Aktivkohle niedergeschlagenem Bariumchlorid und Quecksilberchlorid bestehen, stellt die Firma Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[34]) in großtechnischem Umfange Vinylchlorid aus Azetylen und Chlorwasserstoff her.

Als Aktivkohle wird eine nach dem Zinkchlorid-Verfahren[35]) bei 700° hergestellte hochaktive Kohle verwendet, die nicht mehr als 0,08 Prozent Kupfer enthalten darf.

Weglassen des Chromsilberchlorids verlangt höhere Reaktionstemperaturen; Ersatz des Bariumchlorids durch Zinkchlorid verschiebt die Reaktion zur Bildung von Vinylchlorid.

Die Lebensdauer des Kontaktes liegt über 8000 Betriebsstunden.

Zur Herstellung von Vinylchlorid werden die Reaktionsgase zunächst mit 40 Prozent Stickstoff

[28]) F. P. 921569, Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marley Soc. An.

[29]) A. P. 2407701, Imperial Chemical Industries Ltd.

[30]) D. R. P. 278249, Chemische Fabrik Griesheim Elektron.

[31]) F. P. 684836 E. P. 339093 Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[32]) D. R. P. 720686, Chemische Forschungsges. m. b. H.

[33]) F. P. 868362, Ital. P. 385361, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[34]) F. I. A. T.-Bericht 867; Kunststoffe 37, 177 (1947).

[35]) Siehe bei F. Krczil, Adsorptionstechnik, S. 5 (Dresden 1935).

gemischt; nach einem bis zwei Tagen kann man auf 15 bis 30 Prozent Stickstoffgehalt heruntergehen.

Die Temperaturen liegen zwischen 110 und 180°; der Umsatz beträgt 25 Prozent.

Bei dem von A. B. Japs[36]) ausgearbeiteten Verfahren wird die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azetylen in Gegenwart eines festen Komplexsalzes eines Quecksilberhalogenids und eines Erdalkalihalogenids auf einem porösen Träger bei etwa 200° vorgenommen.

Als Katalysatoren eignen sich z. B. die Doppelsalze Quecksilberchlorid-Kaliumchlorid, Quecksilberchlorid-Bariumchlorid, Quecksilberchlorid-Strontiumchlorid, Quecksilberchlorid-Kaliumchlorid-Natriumchlorid. Diese Doppelsalze werden auf einem oberflächenaktiven Träger, wie aktive Kohle, Kieselsäuregel oder aktive Tonerde, aufgebracht.

Die Katalysierung der Kondensation von Azetylen und Chlorwasserstoff in Gegenwart von festen Komplexsalzen aus einem Quecksilber- und Erdalkalihalogenid, auf porösen Trägern niedergeschlagen, hat A. B. Japs[37]) später beschrieben.

Von J. A. Bralley[37a]) sind neuerdings zur Katalysierung der Addition von Chlorwasserstoff an Azetylen Kontakte vorgeschlagen worden, die aus einer zweiwertigen Quecksilberverbindung bestehen, in der eine Wertigkeit durch Chlor und die zweite Wertigkeit durch eine β-Halogenvinylgruppe abgesättigt ist. Kontakte dieser Art, wie z. B. β-Chlorvinyl-Quecksilberchlorid werden auf einen oberflächenaktiven Trägerstoff, wie Aktivkohle, Kieselsäuregel oder Kieselgur, niedergeschlagen.

Diese Katalysatoren zeigen im Vergleich zu Quecksilberchlorid nur geringe Korrosionserscheinungen gegenüber Eisen und gestatten daher die Regenerierung auch bei Anwendung eiserner Reaktionsgefäße.

Zur Herstellung von Vinylchlorid füllt man einen Katalysator, den man durch Lösen von 232 g β-Chlorvinyl-Quecksilber Chlorid in 500 g Azeton. Eintragen der Lösung in 1375 ccm Kieselsäuregel und dreistündiges Erhitzen auf 100° erhalten hat, in ein Kontaktrohr. Durch dieses leitet man dann wenige Minuten lang ein Gemisch aus Azetylen und Chlorwasserstoff zwecks Verdrängung der Luft und der restlichen Mengen Azeton. Anschließend wird das Reaktionsrohr im Ölbad auf 100° unter ständigem Durchleiten von 700 ccm Azetylen je Minute und 710 ccm Chlorwasserstoff je Minute erhitzt. Man erhält nach zweistündiger Reaktionsdauer 189 g Vinylchlorid entsprechend einer Ausbeute über 90 Prozent.

Von der Firma I. G. Farbenindustrie A. G.[38]) wurde gefunden, daß auch Aktivkohle allein die Bildung von Vinylchlorid aus Azetylen und Chlorwasserstoff zu katalysieren vermag.

Nach F. K. Fertsch[39]) eignen sich zur Katalysierung dieser Reaktion insbesondere solche aktive Kohlen, die mit Säuren, besonders mit Phosphorsäure, aktiviert und mit Wasser gewaschen sind. Über einen solchen Kontakt wird bei einer Temperatur von 180° Azetylen zusammen mit Chlorwasserstoff geleitet.

Die Firma Imperial Chemical Industries Ltd. und J. Ph. Baxter[40]) verwenden als Katalysator wieder eine Aktivkohle, die durch Behandlung mit Halogenwasserstoff bei Temperaturen von 200 bis 600° vor der Reaktion aktiviert worden ist. Zweckmäßig wird für die Bildung von Vinylchlorid zuerst die aktive Kohle bei 400° mit Chlorwasserstoff behandelt, worauf man gleiche Volumina der Gase bei 200° zur Reaktion bringt. Beim Nachlassen der Reaktion wird die aktive Kohle erneut mit Chlorwasserstoff behandelt.

Bei der Herstellung von Vinylchlorid durch Überleiten von Azetylen und Chlorwasserstoff über Aktivkohle versehen J. Boesler, E. Eberhard, W. Sandhaas und R. Stadler[41]) die Reaktionsteilnehmer mit metallischem Quecksilber.

Diese Aufladung von Azetylen und Chlorwasserstoff mit Quecksilber kann kontinuierlich oder periodisch erfolgen[42]).

Beispielsweise werden 400 Liter je Stunde Gasgemisch mit 16 Prozent Azetylen, 60 Prozent Wasserstoff, 4 Prozent Kohlenoxyd, 5 Prozent Olefinen und 9 Prozent gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 70 Liter je Stunde Salzsäuregas bei 100° durch Quecksilber und dann bei 130° über 10 Liter Aktivkohle geleitet. Das erhaltene Vinylchlorid wird durch Kühlung abgetrennt.

Die stündliche Ausbeute an Vinylchlorid bei der Reaktion zwischen Azetylen und Chlorwasserstoff kann wesentlich erhöht werden, wenn man dem Katalysator z. B. mit Quecksilber imprägnierte aktive Kohle, Ringe, Stäbchen oder Plättchen aus gut wärmeleitenden Metallen, wie Kupfer, Silber, Eisen, Chrom, Silicium, beimischt[43]). Die Metallteilchen sollen etwa die gleiche Größe wie die Katalysatorteilchen haben und können mit Reaktionsbeschleunigern, wie Amalgam, überzogen sein.

Mit gelösten oder suspendierten Katalysatoren

Die zur Katalysierung der Vinylchlorid-Bildung erforderlichen Katalysatoren können auch in gelöster oder suspendierter Form zur Anwendung kommen, wie schon F. Klatte[44]) in seinen ersten grundlegenden Untersuchungen vorgeschlagen hat.

Nach diesem Forscher werden die zur Katalysierung der Kondensation von Azetylen und Chlorwasserstoff dienenden Quecksilbersalze in wässriger Lösung oder gelöst in Azeton oder Methyläthylketon verwendet.

An Stelle der Kontaktlösungen kann man auch die in einem flüssigen Medium suspendierten Kontakte benützen.

Die Reaktionstemperatur liegt einige Grade unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels.

Man kann auch das Azetylen so rasch durch die Flüssigkeit leiten, daß sich nur ein Teil desselben umsetzt, und den Überschuß von neuem verwenden, nachdem das gebildete Vinylchlorid durch Alkohol usw. ausgeschieden wurde. Das zurückgebliebene Azetylen wird dann in einen

---

[36]) A. P. 2225635, B. F. Goodrich Co.
[37]) A. P. 2265286 B. F. Goodrich Co.
[37a]) A. P. 2436711, B. F. Goodrich Co.
[38]) E. P. 339727, I. G. Farbenindustrie A. G.
[39]) F. P. 685409, A. P. 1903894, I. G. Farbenindustrie A. G.
[40]) E. P. 349017, Imperial Chemical Industries Ltd. und J. Th. Baxter.
[41]) A. P. 2265509, I. G. Farbenindustrie A. G.
[42]) E. P. 492980, I. G. Farbenindustrie A. G.
[43]) F. P. 893096, Dr. A. Wacker Ges f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[44]) D. R. P. 288584 Zusatz zu D. R. P. 278249, Chemische Fabrik Griesheim Elektron.

zweiten oder in den ersten Kontaktraum zurückgeleitet.

Die Ausgangsgase Azetylen und Chlorwasserstoff können gleichzeitig oder nacheinander in die Kontaktlösung oder Kontaktsuspension eingeleitet werden.

Dieses von F. Klatte entwickelte Verfahrensprinzip ist später mehrfach abgewandelt worden.

Nach H. Plauson und J. A. Vielle[45]) entsteht z. B. Vinylchlorid schon beim Erhitzen von Kalziumkarbid mit konzentrierter Salzsäure in Gegenwart des Quecksilbersalzes der Äthylenchlorsulfonsäure, neben 1,2-Dichloräthan und Dichloracetaldehyd.

Dieses Verfahren ist aber zur technischen Herstellung von Vinylchlorid ungeeignet.

Nach einem anderen, von I. Ostromysslenski[46]) mitgeteilten Verfahren wird Azetylen durch auf 90° erhitzten Chlorwasserstoff geleitet, in dem etwas Quecksilberchlorid gelöst ist.

Zur Herstellung von Vinylchlorid suspendiert H. M. Stanley[47]) den aus Quecksilberchlorid auf einem Trägerstoff, wie Aktivkohle, bestehenden Kontakt in dem aus Azetylen und Chlorwasserstoff bestehenden Gasgemisch unter Zusatz eines inerten Verdünnungsmittels, besonders von Kohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, die bei 120 bis 150° flüssig sind und welche das Quecksilberchlorid nicht lösen.

Zum Beispiel setzt man das Gasgemisch aus gleichen Teilen Azetylen und Chlorwasserstoff in Methylalkohol in Gegenwart von Paraffinöl oder Diisopropylalkohol bei 140° um.

Zur Herstellung von Vinylchlorid leiten L. Beer und H. Berg[48]) durch ein Reaktionsgefäß eine Halogenwasserstofflösung im Kreislauf, führen getrennt davon das Azetylen ein, ziehen aus dem Kreislauf außerhalb des Reaktionsgefäßes das Vinylchlorid in einem Abscheider dampfförmig ab und saugen frischen Chlorwasserstoff mit Hilfe der Kreislauflösung, ebenfalls außerhalb des Reaktionsgefäßes, ein. Man kommt bei dieser Arbeitsweise ohne Gebläse aus, das beim Arbeiten mit Chlorwasserstoff stets Schwierigkeiten bereitet.

Bei dem von der Firma Bata A. G.[49]) entwickelten Verfahren wird eine 15 bis 22 prozentige Salzsäurelösung, die 5 bis 12 Prozent Quecksilberchlorid enthält, unter starkem Rühren derart mit Azetylen und Chlorwasserstoff beschickt, daß die Säurekonzentration konstant bleibt.

In einem geschlossenen Gefäß mit Rührer und zwei Gaseinleitungsrohre werden 300 t 20 bis 22-prozentige Salzsäure mit 9 Prozent Quecksilberchlorid, Azetylen und Chlorwasserstoffgas kontinuierlich eingeleitet und das gebildete Vinylchlorid abgeführt. Nicht umgesetztes Azetylen gelangt in den Kreislauf zurück.

Ein solcher Ansatz soll zur Herstellung von 1000 t Vinylchlorid ausreichen.

Die Firma I. G. Farbenindustrie A. G.[50]) leitet wieder zur Herstellung von Vinylchlorid Azetylen durch eine konzentrierte, wässrige Lösung von Salzsäure, die Quecksilber- und Kupferverbindungen oder einerseits Kupfer- und bzw. oder Quecksilberverbindungen und andererseits Verbindungen mindestens eines Schwermetalls der zweiten, fünften und siebenten Gruppe des periodischen Systems, das unter den Reaktionsbedingungen lösliche Chloride zu bilden vermag, enthält. Solche Metalle sind z. B. Zink, Cadmium, Antimon und Wismut; besonders geeignet sind ihre Chloride, ferner Sulfate. Die sehr wirksamen Quecksilber- und Kupfersalze werden im allgemeinen in kleinen Mengen, die Salze der anderen Schwermetalle in verhältnismäßig großen Mengen angewendet.

Ein aus Quecksilber-, Kupfer- und Zinkchlorid bestehender Katalysator hat nach ununterbrochener sechsmonatiger Benutzung noch seine volle Wirksamkeit.

Man kann bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck, bei erhöhter Temperatur, z. B. bis zum Siedepunkt der Lösung, und im geschlossenen Kreislauf arbeiten. Die erforderliche Menge Salzsäure oder ein kleiner Überschuß kann gleichzeitig mit dem Azetylen oder für sich in die Lösung eingeleitet werden.

In einen Turm, der eine Lösung von 2160 g konzentrierte Salzsäure, 600 g Zinkchlorid, 120 g Kupferchlorid enthält, werden stündlich bei 98 bis 100° 38 Liter Azetylen und 38 bis 40 Liter Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei man für möglichst feine Verteilung der Gase sorgt. Hierbei erfolgt fast quantitative Umwandlung von Azetylen in Vinylchlorid, das in sehr reiner Form anfällt.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azetylen unter gleichzeitiger Bildung von Vinylchlorid gelingt auch in Gegenwart der von J. N. Nieuwland[51]) vorgeschlagenen Kupferchlorür-Ammoniumchlorid-Lösungen.

Die Bildung von Vinylchlorid aus Azetylen und Chlorwasserstoff in Gegenwart dieser Katalysatoren haben S. Arutjan und S. Marutjan[52]) untersucht. Sie nehmen an, daß neben den bereits bekannten Komplexen mit Ammoniumchlorid und Azetylen auch Kupferchlorür-Komplexe gebildet werden, die gleichzeitig Ammoniumchlorid und Chlorwasserstoff oder Ammoniumchlorid und Azetylen enthalten. Das wahrscheinlichste Zwischenprodukt der Bildung von Vinylchlorid dürften Kupferchlorür-Ammoniumchlorid-Komplexe sein. Die Rolle des Ammoniumchlorids besteht in der Erhöhung der Löslichkeit des Kupferchlorürs; das Ammoniumchlorid ist als solches an der Reaktion nicht beteiligt.

Von N. Koslew[53]) wird angenommen, daß Azetylen unter dem Einfluß von Kupferchlorür in Isoazetylen

$$CH{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}C$$

umgelagert wird und dieses Isoazetylen Chlorwasserstoff unter Bildung von Vinylchlorid nach der Gleichung

$$CH_2{=}C{+}HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl$$

addiert.

Die Zusammensetzung eines geeigneten Katalysators hat J. N. Nieuwland[54]) angegeben:

---

[45]) E. P. 151117, E. P. 156120, Norweg. P. 26486, A. P. 1445168, Canad. P. 227883, H. Plauson und J. A. Vielle.

[46]) A. P. 1541174, Naugatuck Chemical Corp.

[47]) A. P. 24070399 Distillers Co. Ltd.

[48]) Schwed. P. 105424, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[49]) F. P. 886819, Bata A. G.

[50]) F. P. 899901, I. G. Farbenindustrie A. G.

[51]) D. R. P. 588283, A. P. 1811959, Norweg. P. 52401, du Pont de Nemours & Co.

[52]) S. Arutjan und S. Marutjan, Kautschuk (russ.) 1937, Mr. 2, 36.

[53]) N. Koslow, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. russ. **10**, 116 (1937).

[54]) D. R. P. 588283, A. P. 1811959, Norweg. P. 52401, E. I. du Pont de Nemours & Co.

Man verwendet ein Gemisch von 1000 Teilen Ammoniumchlorid, 3000 Teilen Kupferchlorür, 1000 Teilen Salzsäure (Dichte 1,194) und 100 Teilen Kupferpulver.

Leitet man in dieses Gemisch bei einer Temperatur von 20 bis 40° Azetylen ein, so erhält man beim anschließenden Erhitzen ein Gemisch aus Azetylen und Vinylchlorid.

An Stelle des Ammoniumchlorids kann man in der Kontaktsuspension auch das Salz eines tertiären Amins verwenden[55]).

Als Katalysator verwendet man eine Mischung aus 945 Gewichtsteilen Ammoniumchlorid, 1000 Gewichtsteilen Wasser, 2850 Gewichtsteile Kupferchlorür und 100 Gewichtsteilen Kupferpulver.

Dieser Mischung wird noch Salzsäure in solcher Menge zugesetzt, daß der pH-Wert der Mischung wenigstens 6 beträgt.

Das Kontakt-Gemisch wird auf einer Temperatur von 45 bis 100° gehalten und die Mischung während des Einleitens von Azetylen gerührt.

Das nicht zu Vinylchlorid umgesetzte Azetylen wird gegebenenfalls getrennt und mit frischem Azetylen in den Kontaktraum zurückgeführt.

Beim Durchleiten von Azetylen durch eine auf 65 bis 70° erwärmte und ständig gerührte Kontakt-Suspension bestehend aus 250 g Kupferchlorür, 100 g Ammoniumchlorid und 300 ccm 15prozentiger Salzsäure wird als einziges Produkt Vinylchlorid gebildet.

Nach einem anderen Vorschlag von J. N. Nieuwland[56]) läßt man Azetylen auf Chlorwasserstoff in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Kupferpulver einwirken und treibt aus der Reaktionsmischung das gebildete Vinylchlorid aus.

Nach dem von G. Perkins[57]) beschriebenen Verfahren leitet man Azetylen bei 20 bis 65° durch eine wässrige Lösung ein, die freie Salzsäure (12 Prozent), ferner Kupferchlorür und Alkali- oder Erdalkalichloride oder Ammoniumchlorid enthält. Während der Reaktion wird die Salzsäurekonzentration durch Einleiten von Chlorwasserstoff aufrechterhalten.

Mit diesen aus gesättigten Kupferchlorür-Ammoniumchlorid-Lösungen mit noch reichlich Bodenkörper werden bei 70 bis 90° Ausbeuten an Vinylchlorid bis zu 73 Prozent erhalten.

Die Herstellung von Vinylchlorid mit diesen Kontakten erfolgt unter Kreislaufführung der nicht umgesetzten Gase im großtechnischen Umfange[58]).

3. Durch Umsetzung von Azetylen mit Dichloräthan

Den zur Bildung von Vinylchlorid aus Azetylen erforderlichen Chlorwasserstoff kann man auch aus Dichloräthan erhalten, wobei letzteres gleichzeitig in Vinylchlorid übergeführt wird.

Die Bildung von Vinylchlorid verläuft hierbei gemäß der Gleichung

$$CH{\equiv}CH + CH_2Cl - CH_2Cl = 2\,CH_2{=}CHCl$$

im Falle der Umsetzung von Azetylen mit 1,2-Dichloräthan und gemäß der Gleichung

$$CH{\equiv}CH + CH_3{-}CHCl_2 = 2\,CH_2{=}CHCl$$

im Falle der Umsetzung mit 1,1-Dichloräthan.

Diese Umsetzungen katalysieren großoberflächige Kontakte, wie Aktivkohle, Kieselsäuregel oder Aluminiumoxydgel, die auch mit Schwermetallsalzen, z. B. von Kupfer, Quecksilber, Silber oder Gold, oder Erdalkalisalzen, wie z. B. Kalziumsulfat oder Bariumsulfat, imprägniert sein können[59]).

Diese Reaktionen erfolgen mit den genannten Kontakten bei Temperaturen von etwa 280 bis 400°.

In ähnlicher Weise stellt J. F. Weiler[60]) Vinylchlorid aus 1,2-Dichloräthan her. Den bei der thermischen Zersetzung von 1,2-Dichloräthan neben Vinylchlorid freiwerdenden Chlorwasserstoff setzt er mit Azetylen katalytisch zu Vinylchlorid um.

1,2-Dichloräthan wird in einem Pyrexglas bei 575 bis 600° thermisch gespalten. Das entstandene Zersetzungsgemisch wird bei 240 bis 250° über einen Katalysator geleitet, der aus Quecksilberchlorid, auf Aktivkohle niedergeschlagen, besteht.

Die Ausbeute an Vinylchlorid beträgt 90 Prozent.

Nach diesem Prinzip stellt die Firma N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.[61]) Vinylchlorid her. Dichloräthan wird durch Erhitzen bei etwa 500° in Gegenwart von Schamotte oder dgl. gespalten. Aus dem erhaltenen Zersetzungsprodukt kann das Vinylchlorid und das nicht umgesetzte Dichloräthan abgetrennt werden, doch ergibt sich eine wesentliche apparative Vereinfachung, wenn man auf die Abtrennung verzichtet und das bei der thermischen Zersetzung von Dichloräthan erhaltene Reaktionsgemisch mit Azetylen zur Umsetzung bringt.

4. Durch Chlorieren von Äthylen oder Äthan

Nach einem von H. P. A. Groll, G. Hearne, J. Burgin und D. S. La France[62]) entwickelten Verfahren kann man Vinylchlorid durch Chlorierung von Äthylen erhalten. Diese Chlorsubstitution gelingt dann, wenn man Äthylen in Überschuß anwendet und bei Temperaturen von 200 bis 700°, vorzugsweise 300 bis 500°, in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren mit einer die Flammenfortpflanzung überschreitenden Geschwindigkeit arbeitet. Äthylen und Chlor werden zweckmäßig auf 200 bis 700° vorerhitzt. Bei dieser Chlorsubstitution wird die Kohlenstoffabscheidung des vorerhitzten Äthylens durch einen Gehalt an Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff oder Tellurwasserstoff verhindert.

Neben Äthyl- und Methylchlorid wird nach J. H. Reilly[63]) Vinylchlorid erhalten, wenn man Äthan und Chlor in der Gasphase im Verhältnis 1 zu 2,4 bis 3,5 bei etwa 250° oder höher in Gegenwart von Schmelzen von Metallchloriden auf einander einwirken läßt. Als Kontakte eignen sich Schmelzen aus 17,7 Teilen Aluminiumchlorid, 6,4 Teilen Natriumchlorid und 1 Teil Kupferchlorid.

Führt man die Reaktion bei etwa 400° durch, so besteht das Reaktionsprodukt zu 21,9 Prozent aus Vinylchlorid, 45,9 Prozent Äthylchlorid und 3,7 Prozent Methylchlorid.

---

55) Norweg. P. 52401, E. I. du Pont de Nemours & Co.
56) A. P. 1812542, E. I. du Pont de Nemours
57) A. P. 1934324, Carbide and Carbon Chemi-
58) H. E. Fierz-David u. Hch. Zollinger,
59) Norweg. P. 68019, I. G. Farbenindustrie A. G.
60) A. P. 2412308, Mathieson Alkali Works Inc.
61) F. P. 906869, N. V. de Bataafsche Petro-
62) A. P. 2167927, Shell Development Co.
63) A. P. 2140547, Dow Chemical Co.

Tagungsberichte

Bericht über die Arbeitstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Göttingen vom 22. und 23. April 1949.

Gelöste und ungelöste Probleme auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse

Von H. Friz (Göttingen)

(Eingegangen am 28. Juni 1949)

1. R. Fricke-Stuttgart, **Aktive Zustände und katalytische Wirksamkeit fester Oberflächen.**

Als Aktivität fester Stoffe wird die Abweichung vom thermodynamisch stabilsten Zustand definiert. Ursache sind röntgenographisch nachweisbare Gitterstörungen, während der wohl meist abweichende Zustand der Oberfläche mit Elektroneninterferenzen, Elektronenmikroskopie, der Hahnschen Emaniermethode und Messungen der phys. und chemischen Adsorption untersucht werden kann. Ob der Sitz der katalytischen Wirksamkeit Ecken und Kanten oder Störstellen sind oder aber ob es die gesamte Oberfläche ist, wird von Fall zu Fall verschieden sein. Besonders aktive, d. h. energiereiche Stoffe sind meistens katalytisch sehr wirksam. Ihr Mangel an Selektivität kann oft durch selektive Vergiftung behoben werden.

2. Erika Cremer-Innsbruck, **Zur Absolutberechnung der Geschwindigkeit heterogener Reaktionen.**

In der Arrheniusschen Gleichung $\log k = \log A - q/RT$ findet man für dieselbe Reaktion an homologen Kontakten öfter $\log A = q/a + \text{const}$. Nimmt man eine eingefrorene Boltzmannverteilung der verschiedenen aktiven Zentren an, so wäre $a = R \cdot \mathfrak{T}$ ($\mathfrak{T}$ = Einfriertemperatur). Für die aus Überlagerung von Langmuir-Isothermen entstandene Freundlich-Isotherme gälte dann $c = kc^n$, wobei $n = T/\mathfrak{T}$. Dieser Zusammenhang von n und $\mathfrak{T}$ wurde an Neodymoxyd bestätigt. Der theoretische Ansatz η reakt. $= z \cdot \nu \cdot \exp(-q/RT)$ (z = Zentrenhäufigkeit, ν = Oberflächennormalfrequenz) für die Arrheniussche Gleichung muß durch einen Ausbeutefaktor α ergänzt werden, der als Gamow-Faktor die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit für eine Durchdringung der Aktivierungsschwelle (Elektronen-Tunneleffekt) berücksichtigt. Dieser Gamow-Faktor hängt u. a. exponentiell von q ab und liefert qualitativ den obigen empirischen Zusammenhang zwischen der Häufigkeitskonstanten A und der Aktivierungsenergie q. Diskussion: A wächst mit der Wahrscheinlichkeit des aktiven Übergangszustandes und damit mit q; die Annahme eines Tunneleffektes ist hierfür nicht erforderlich (Eucken).

3. E. Wicke-Göttingen, **Oxydische Kontakte und ihr Verhalten bei der Dehydrierung und Dehydratation.**

Eine spezifische Reaktion der oxydischen Metallkontakte ist die Dehydratation von Alkoholen. Sie verläuft als Austauschkatalyse unter Mitwirkung adsorbierter, vorzugsweise hydroxydartig gebundener H-Partikeln. Man nimmt nun an der Kontaktoberfläche keine aktiven Zentren sondern Gleichwertigkeit der Metall- bzw. Sauerstoffionen an, wobei sich natürlich strukturell verschiedene Kristallflächen verschieden verhalten. Die Abnahme der Adsorptionswärmen und Zunahme der Aktivierungswärmen mit steigender Belegungsdichte wird durch gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Partikel hervorgerufen. Für diese Annahme sprechen die Größe der aktiven Oberflächen (10—50%) und die in mittleren Bereichen lineare Abnahme der Adsorptionswärme mit der Belegungsdichte. Die dehydrierende Wirksamkeit der Oxydkontakte hängt vom Oberflächenanteil der Metallionen ab, steigt also mit fallender Wertigkeit und zunehmendem Ionenradius des Kations.

4. A. Eucken-Göttingen, **Metallische Hydrierkontakte für C-C-Mehrfachbindungen unter besonderer Berücksichtigung des Nickels.**

Ein Vergleich der kalorimetrisch gemessenen mit der thermodynamisch aus Adsorptionsversuchen berechneten Adsorptionswärme zeigt, daß oberhalb 0 Grad H_2 an Ni atomar adsorbiert ist, und zwar ist $W_a = 20{,}5 - 18{,}5 \cdot \Theta$ kcal/Mol H_2. Die Änderung von W_a mit der Belegungsdichte Θ rührt nicht von verschiedenartigen Zentren, sondern von gegenseitiger Beeinflussung der adsorbierten Partikeln her. H_2 wird rasch als Molekel adsorbiert, dissoziiert dann in Atompaare, deren Atome sich bei Zimmertemperatur in einigen Stunden über die Oberfläche verteilen. Nur die Atompaare sind katalytisch aktiv und reagieren mit aus der Gasphase aufprallenden Olefinmolekeln. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist cet. par. der wirksamen Kontaktoberfläche proportional. Die so an verschiedenen Ni-Präparaten erhaltenen Oberflächen stimmen mit aus Argonisothermen ermittelten gut überein, sofern die Reduktionstemperatur unter 300 Grad lag. Die Aktivität ist einer hexagonalen Oberflächenmodifikation auf einem kubischen Kern zuzuschreiben.

5. Pier und Mitarbeiter, Vorgetragen von O. Reitz-Ludwigshafen, **Einiges über Hydrier- und Spaltkontakte bei der Öl- und Kohleverarbeitung.**

Auf besondere Art hergestelltes Wolframsulfid dient bei der Ölverarbeitung in der Gasphase als schwefelfester Hydrier- und Spaltkontakt. Um Wolfram einzusparen und zu spezifischen Kontakten zu gelangen, wurden WS_2-haltige Misch- und Trägerkontakte entwickelt. Allgemein zeigte sich, daß saure Kontakte bevorzugt spalten, basische hydrieren. Daher wurde WS_2 als Raffinierkontakt mit Tonerde und etwas NiS vermischt, als Spaltkontakt mit Bleicherde. Beide Kontakte enthalten nur noch 5% WS_2. Die Spaltung geht wahrscheinlich über Isomerisierung (Austauschkatalyse) zu 2-Methylverbindungen, die dann gespalten werden.

6. W. Brötz-Oberhausen/Holten, **Zur Systematik der Fischer-Tropsch-Katalyse.**

Der Kontakt besteht aus 100 Teilen Co, 2—5 ThO_2, 10 MgO und 200 Kieselgur. Ni-Kontakte liefern mehr Methan, Fe-Kontakte mehr Olefine und sauerstoffhaltige KWW. Kontakte, deren Wirksamkeit nachgelassen hat, können durch Hydrieren bei 400 Grad regeneriert werden. Es kann sich also nicht um Sinterung bzw. Rekristallisation von aktiven oder Fehlstellen handeln. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet $d[co]/dt = k \cdot [H_2]^2/[co]$, die Aktivierungsenergie (aus verschiedenen k-Werten) ist 30 kcal. Offenbar reagiert

eine ads. CO-Molekel gleichzeitig mit 2 auftreffenden H_2-Molekeln zu CH_2; diese adsorbierten Methylengruppen schließen sich dann schrittweise zu normalen Ketten zusammen. Ablösung unter Bildung einer Doppelbindung oder aber unter Hydrierung der endständigen CH_2-Gruppen.

7. G. Hoffmann-Osnabrück, **Eisen-Mangankontakte bei der Azetonbildung aus Azetylen und Wasserdampf.**

Die Bildung von Azeton verläuft nach $2\,C_2H_2 + 2H_2O = (CH_3)_2CO + H_2$ bei 4—500 Grad an γ-Fe_2O_3-Kontakten. C_2H_2 wird unter Aufbrechen einer Bindung und leichter Dehnung an 2 benachbarten Eisenionen adsorbiert und reagiert mit einer auftreffenden H_2O-Molekel zu Azetaldehyd, der mit einem CH_2-Radikal Azeton bildet. Das CH_2-Radikal kann sich aus adsorbiertem C_2H_2 bilden, das teils durch Disproportionierung (Oberflächenkarbid), teils durch H-Aufnahme CH_2-Gruppen liefert (Austauschkatalyse). Es könnte auch eine ads. C_2H_2-Molekel mit einem CH_2-Radikal zu Allylen, dieses mit Wasser zu Azeton reagieren. Als Kontakt hat sich auch 75% ZnO + 25% Fe_2O_3 bewährt (Erniedrigung des O_2-Partialdruckes?).

8. R. Wendlandt-Langelsheim, **Neuere Erfahrungen über die katalytische Ammoniakverbrennung.**

Technisch wird NH_3 an drei Pt-Netzen verbrannt. Durch mehr, aber weitmaschigere Netze konnte der Durchsatz um 50% gesteigert werden. Der Netzabstand spielt hierbei keine Rolle. Also treten im Gasraum keine unerwünschten Nebenreaktionen auf. Im allgemeinen entstehen etwa 3% N_2, wahrscheinlich an der Frischgasseite infolge hoher NH_3-Konzentration. Laborversuche an Pt-Blech bei niederen Drucken geben etwa 80% N_2, da hier die relative Kontaktoberfläche etwa 1500mal so groß ist. Das wahrscheinliche Reaktionsschema ist: Oxydation mit atomarem Sauerstoff über NH_3O zu HNO_2, Desorption, Zerfall in $NO + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O$. Es wurden NH_3O und HNO_2 als Zwischenprodukte nachgewiesen.

9. E. Bartholome-Ludwigshafen/Oppau, **Katalytische Erscheinungen an Aerosolen.**

Bei der Teilverbrennung von Methan zu Synthesegas entsteht unerwünschter Ruß. Dieser setzt sich an MgO-Ni-Kontakten bei 8—900 Grad nur langsam (wegen der kolloiden Rußverteilung, (d $\approx 1\mu$) mit zugegebenem H_2O zu $CO + H_2$ um. Nach einigen Wochen Betrieb verstopft sich der Kontakt mit Ruß, seine oberen Schichten sind an Ni verarmt. Nach Einbau von Ni-Stäben in die Kontaktmasse trat in deren „Schatten" die Verarmung nicht mehr auf; daraus folgt, daß der über dem Kontakt herrschende Ni-Dampfdruck die Reaktion maßgebend beschleunigt, wahrscheinlich infolge Abgabe von Glühelektronen, die durch Aufladung der Rußteilchen die Koagulation verhindern. Dasselbe wurde durch Einblasen von Ni-Salzlösungen in die Flamme erreicht; noch besser wirkten Erdalkalisalzlösungen. Die gebildeten Erdalkalioxyde verteilen sich kolloid im Gasraum. Die Koagulation der Rußteilchen könnte in diesem Falle auch noch durch Anlagerung der Rußteilchen an das Erdalkalioxyd — Aerosol verhindert werden.

Erste Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Mosbach/Baden vom 23. und 24. April 1949

Von G. Möllenstedt (Mosbach/Baden)

(Eingegangen am 10. Juni 1949)

Die im Februar 1949 in Düsseldorf gegründete Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie hatte am 23. und 24. April ihre erste Tagung in Mosbach.

Die Gesellschaft hat es sich zur Aufgabe gesetzt, die Elektronenmikroskopie weiter zu entwickeln und zu verbreiten, und der deutschen Forschung, Technik und Wissenschaft die in anderen Ländern erarbeiteten Fortschritte zu vermitteln.

Etwa 100 an übermikroskopischen Arbeiten interessierte Physiker, Biologen, Chemiker und Mediziner hatten sich eingefunden. Die Tagung wurde durch ihren Vorsitzenden, Doz. Dr. E. Ruska-Berlin, eröffnet. Er leitete die Tagung ein, indem er der in den letzten Jahren verstorbenen Wissenschaftler gedachte, die sich auf dem Gebiet der Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie verdient gemacht hatten, und überreichte anschließend Herrn Professor Hans Busch aus Darmstadt in Würdigung seiner Verdienste um die Entwicklung der Elektronenoptik die Urkunde, in der die Gesellschaft ihn zum ersten Ehrenmitglied ernennt. Prof. H. Busch hatte in dem Jahre 1926 durch seine Arbeit „Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde" den Satz bewiesen, daß in einem derartigen Felde ein von einem Punkte der Symmetrieachse ausgehendes, genügend enges Kathodenstrahlbündel stets wieder in einem Punkte vereinigt wird. Damit hatte er die Grundlage für die nunmehr sich entwickelnde Elektronen-Optik und Elektronenmikroskopie gelegt und wird daher oft als Vater der Elektronenmikroskopie bezeichnet. Professor Hans Busch dankte für die hohe Auszeichnung, die ihn umsomehr ehre, da für den Wissenschaftler nicht das Urteil und die Ehrungen der Mächtigen dieser Erde sondern das Urteil der Fachkollegen maßgebend sei.

Nach der Begrüßung durch den Leiter der örtlichen Militärregierung und den Bürgermeister brachte Prof. Brüche-Mosbach einen kurzen Abriß der Geschichte der Stadt Mosbach im Zusammenhang mit der Wissenschaft. E. Ruska-Berlin hielt dann einen zusammenfassenden Vortrag über den derzeitigen Stand der elektronenmikroskopischen Entwicklung in allen Ländern der Erde. Er ging aus von dem ersten Seriengerät der Firma Siemens und stellte diesem das jetzt zu Hunderten fabrizierte Gerät der Radio Corporation of America gegenüber. Außer dem elektrostatischen Elektronenmikroskop der Süddeutschen Laboratorien in Mosbach bauen heute die Schweiz, Frankreich, Schweden, Holland und England die verschiedensten Geräte. Es hat sich aber bisher noch kein endgültiger Typ herauskristallisiert; die verschiedenen Bauarten ringen noch miteinander.

Daran schloß sich ein weiterer zusammenfassender Vortrag über neue Ergebnisse der Elektronenmikroskopie von H. König-Göttingen an. In der jüngsten Zeit wurden Fortschritte in der plastischen

Darstellung übermikroskopischer Objekte durch Schrägbedampfung mit Wolframoxyd erzielt. Auch der merkwürdige Befund der Bildung von Niederschlägen auf Objekten während der Bestrahlung konnte als eine Bildung von Kohlehäuten erkannt werden. Bei der Abbildung von Diphtherie-Bakterien gelang es, dunkel erscheinende Stäbchen als eingelagertes Tellur zu identifizieren. Am eindrucksvollsten aber waren die neuen Aufnahmen des Molekülgitters des Tabaknekrosis-Virus von Wyckhoff. Hier ist es zum ersten Male in der Geschichte der Naturwissenschaft gelungen, ein Kristallgitter aus Molekülen dem menschlichen Auge sichtbar zu machen.

Die medizinisch-biologischen Einzelvorträge zeigten die vielseitige Anwendung des Elektronenmikroskops auch auf diesen Gebieten. Es sprach F. Jung-Würzburg über „Strukturprobleme der roten Blutkörperchen". — B. Lindemann-Hamburg zeigte den Einsatz des Elektronenmikroskops bei der Untersuchung der lichtmikroskopisch schon aufgefundenen sog. Cabotschen Ringkörper in osmotisch partiell hämolysierten Erythrozyten. An allen diesen Zellen konnten elektronenoptisch diese eigenartigen Ringbildungen eindeutig als Membran-Falten der Erythrozyten-Hülle erkannt werden. — C. Wolpers-Lübeck berichtete aus dem Gebiet der biologischen Elektronenmikroskopie über den Feinbau der Querstreifungen faseriger Substanzen. Die schon seit mehr als 200 Jahren bekannte Querstreifung der Skelett-Muskulatur konnte mit dem Elektronenmikroskop weiter analysiert werden. Die Periodengröße aller bisher bekannt gewordenen, quergestreiften Fasern liegt zwischen 145 Å und 24000 Å. — A. Jakob-Nürnberg führte aus, wie mit dem Elektronenmikroskop bei zahlreichen in- und ausländischen Leptospiren-Kulturen runde Körnchen mit einem peitschenartigen Fortsatz beobachtet und dargestellt werden, so daß an der Existenz eines besonderen Entwicklungsstadiums bei Leptospiren kaum mehr zu zweifeln ist. — W. Schäfer-Tübingen beschäftigte die Frage, ob die im Übermikroskop festgestellten eigenartig geschwänzten Formen des Virus der atypischen Geflügelpest schon in den Lösungen vorhanden sind, oder ob sie erst bei der Herstellung der elektronenoptischen Präparate entstehen. Durch Berechnung des molaren Reibungsverhältnisses aus den experimentell bestimmten Sedimentations- und Diffusionskonstanten konnte festgestellt werden, daß die Virus-Teilchen in allen erwähnten Lösungsmitteln von der kompakten Kugelgestalt abwichen. — H. König-Göttingen trug über „Abbildungen von Zellfortsätzen im menschlichen Zahn" vor und konnte eine Reihe ausgezeichneter Oberflächenabdrücke zeigen.

Der Sonntagvormittag begann mit dem Vortrag B. v. Borries-Düsseldorf über „Die Entstehung des Kontrastes im übermikroskopischen Bild durch elastische und unelastische Streuung". In engem Zusammenhang damit standen die Vorträge von G. Ruthemann-Schwäb.-Gmünd „Zur Temperaturerhöhung der Präparate im Elektronenmikroskop" und von H. Haardick-Bonn „Über Wechselwirkung zwischen Aufdampfschichten und mikroskopischen Objekten". Der Vortrag von W. Kossel-Tübingen behandelte das Problem der Abbildung kristallinen Materials im Elektronenmikroskop. Er zog zur vollständigen Behandlung dieser Frage die höhere dynamische Theorie der Elektronenbeugung heran, und klärte insbesondere die Verhältnisse in Nähe der Bragg-Kante. H. W. Kohlschütter-Darmstadt zeigte die Leistungen des Elektronenmikroskops bei der Untersuchung von Siliziumverbindungen. K. Beyersdorfer-Mosbach führte in die kleinsten Dimensionen von Glasoberflächen ein, die mittels eines modifizierten Abdruckverfahrens sichtbar gemacht wurden. Kleinste Kristall-Würfelchen von Gold und feinste Kratzer in Bruchflächen von Goldrubinglas waren sichtbar gemacht.

Der Sonntagnachmittag brachte weitere elektronenoptisch interessante Probleme. H. Börsch-Braunschweig sprach über die Physik des Geschwindigkeitsfilters in elektronenmikroskopischen Strahlengängen. Mittels negativ aufgeladener, feinmaschiger Drahtnetze werden alle Elektronen, die mehr als 3 Volt an Energie verloren haben, gespiegelt. An Beispielen wird die Erhöhung des Kontrastes und die Beseitigung des störenden unelastischen Untergrundes bei übermikroskopischen Aufnahmen und Beugungsdiagrammen gezeigt. Möllenstedt und F. Heise-Mosbach zeigten ein neues Verfahren, um im Übermikroskop „Farben" zu sehen. Die elektrostatische Zylinderlinse wirkt in Randzonen als hochauflösender Geschwindigkeitsanalysator. Kleinste diskrete Energieabgaben der Elektronen können festgestellt und aus ihrer Größe das durchstrahlte Element erkannt werden. Ferner gaben sie ein neues Verfahren bekannt, um im Übermikroskop selbst räumlich zu sehen. Zwei von einer „Zwillingskathode" ausgehende Feinstrahlen erzeugen mittels des Öffnungsfensters eines elektrostatischen Objektivs zwei getrennte Bilder. Die Teilnehmer hatten Gelegenheit, sich bei Führungen durch die Süddeutschen Laboratorien von der überraschenden Unmittelbarkeit des räumlichen Eindrucks zu überzeugen. Wenn man bisher annahm, daß an den Elektronenquellen der Übermikroskope keine Verbesserungen mehr zu erzielen seien, so wurde man durch die folgenden zwei Vorträge eines anderen belehrt. R. Rühle-Stuttgart gab eine neuartige Steuerung von Bildhelligkeit und Richtung des Elektronenstrahls bekannt. K. H. Steigerwald-Mosbach beschrieb eine Quelle zur Erzeugung hoher Stromdichte bei geringem Strahlstrom. Es wurde ein 10000-fach vergrößertes Elektronenbild bei 0,5 μA Strahlstrom und einer Belichtungszeit von 6 sec. erzielt. Anschließend sprach O. Rang-Mosbach über einen „Stigmator", der die Aufgabe hat, astigmatische Elektronenbilder durch einfache elektrische Feldänderungen in einer unrunden Linse stigmatisch zu machen. Wenn bisher die Meinung verbreitet war, daß man den sphärischen Fehler elektronenoptischer Linsen nicht korrigieren könne, so brachte R. Seeliger-Mosbach auf Grund theoretischer Berechnungen von O. Scherzer-Mosbach durch Abgehen von der bisher als selbstverständlich vorausgesetzten Rotationssymmetrie der abbildenden Linsen den Gegenbeweis. Neuartige Korrekturstücke waren vermessen und ein spezieller Strahlengang mit astigmatischem Zwischenbild, der die sphärischen Korrekturstücke voll zur Wirkung kommen lassen soll, war realisiert worden. In Zukunft soll durch Zusammenschalten dieser Elemente das Auflösungsvermögen der Elektronenmikroskope erhöht werden.

Die bei schönstem Frühlingswetter harmonisch verlaufene Tagung brachte die erfreuliche Gewißheit, daß die Wunden, die der Krieg der deutschen Forschung auf diesem Gebiet geschlagen hat, langsam zu heilen beginnen.

Bericht über die 23. Glastechnische Tagung am 24. und 25. Mai in München

Von G. Haase (Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 12. Juli 1949)

Mit dieser Tagung trat die **Deutsche Glastechnische Gesellschaft** nach dem Kriege zum ersten Male wieder vor die Öffentlichkeit. Das reichhaltige Vortragsprogramm, das im wesentlichen am 24. Mai in drei parallel laufenden Reihen von insgesamt 22 Fachvorträgen abgewickelt wurde, gab den Besuchern einen ausgezeichneten Einblick in den gegenwärtigen Entwicklungsstand einiger Teilgebiete der Glastechnologie. Berufene Fachvertreter legten ein Zeugnis von der erfolgreichen Mitarbeit deutscher Wissenschaftler und Techniker ab. Dem Eingeweihten blieb die Fülle der Probleme und Aufgaben nicht verborgen, die noch einer befriedigenden Lösung harren. Ein Teil der Vorträge behandelte Gegenstände, die auch das Interesse des **Kolloidforschers** beanspruchen dürfen.

R. Fricke-Stuttgart, **Amorphe Zustände und Gitterstörungen bei Kristallen.**

Für die Aktivität fester Stoffe kann man zwei prinzipielle Gründe angeben: die Oberflächenvermehrung und Abweichungen vom normalen Gitterbau. Der amorphe Zustand schließt ein Maximum an Gitterstörungen in sich. In einer Tabelle wird ein Überblick über die verschiedenen Arten der Gitterstörungen der Kristalle gegeben, soweit man solche Störungen bisher definiert und gemessen hat. In vielen Fällen konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß chemische Gleichgewichte durch die Teilnahme aktiver Stoffe wesentlich verschoben werden. Darüber hinaus ergibt sich, daß aktive Stoffe im festen Zustand wesentlich leichter und bei tieferen Temperaturen miteinander reagieren als inaktive. Der Glasschmelztechniker stellt sich die Aufgabe, das Glasrohstoffgemenge in eine möglichst aktive Form zu bringen, um Energie zu sparen. Das Zermahlen, das nicht nur zu einer einfachen Aufteilung, sondern zugleich zu einer Anreicherung der Gitterstörstellen führt, kann dadurch in seiner Wirksamkeit verbessert werden, daß man beim Zermahlen benetzende Flüssigkeiten hinzugefügt, gegenüber denen der zu zermahlende Stoff eine geringe Oberflächenenergie besitzt. Besonders große Möglichkeiten in der Variation des Aktivitätsgrades geben die topochemischen Verfahren. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man von dieser Seite her nicht nur eine Erleichterung des Reaktionsgeschehens erreichen kann, sondern daß sich dem Glas auch gewisse Eigenschaften aufprägen lassen.

J. A. Hedvall-Göteborg (Schweden), **Über einige neue Ergebnisse von glastechnischem Interesse.**

Es wird über einige Arbeiten aus dem Forschungsinstitut für Silikatchemie berichtet, das in Verbindung mit führenden Industriebetrieben an der Chalmers Technischen Hochschule in Göteborg eingerichtet wurde. Gegenstand der Untersuchungen war u. a. die Einwirkung der Feuchtigkeit beim Mischen, Mahlen und Sieben und der Korngröße der Rohmaterialien auf den Verlauf des Glasschmelzens. Ein bestimmter Gehalt von Feuchtigkeit ist für die Herstellung eines gleichverteilten und schnell reagierenden Gemenges günstig. Die Wanderung des Wassers vom Sand nach den Sodakörnern hin wirkt bei einem Gehalt von 4—5% H_2O des Sandes der sonst auftretenden Entmischungstendenz entgegen. Bei zu großer Feuchtigkeit bilden sich Klumpen. Mit der Korngröße werden die Geschwindigkeit und der Verlauf der Reaktionen, die schon im pulverförmigen Zustand einsetzen, und damit auch die Zeit zur Einstellung eines gewissen Viskositätsgrades der Schmelze beachtlich geändert. Der optimale Korndurchmesser scheint bei 0,2 mm zu liegen. Weitere Untersuchungen waren der Einwirkung von Zusätzen auf die Kristallisationstendenz des Glases, Schmelzkatalysatoren und dem Einfluß von aufgelösten Gasen gewidmet.

R. Vieweg-Darmstadt, **Organisches Glas.**

Die organischen Gläser weisen nicht nur in ihren optischen, sondern auch in ihren mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften Besonderheiten auf, die den großen Verwendungsbereich erklären. Das Gebiet von den festen Stoffen bis zu den flüssigen wird praktisch kontinuierlich erfüllt. Die Herstellungsverfahren, die Polykondensation oder die Polymerisation und die Verarbeitungsverfahren, das Pressen, Spritzen und Gießen gestatten eine gute Anpassung an vielfältige Forderungen. Hierdurch sind die organischen Gläser in dem Anwendungsbereich, den sie sich bisher erobern konnten, den Silikatgläsern weit überlegen.

G. Satlow-Bielefeld, **Textile Glasfäden, Herstellung, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten.**

Die Festigkeit des Glasfadens ist sowohl von der Zusammensetzung des Glases wie auch von dem Erzeugungsverfahren und den Prüfbedingungen abhängig. Steigender Alkaligehalt hat eine Festigkeitsminderung zur Folge. Bisher vorliegende Untersuchungen über den Anstieg der Festigkeit mit abnehmendem Glasfadendurchmesser und Arbeiten über Dehnung, Elastizität, Sprödigkeit und andere Eigenschaften von Glasfäden werden besprochen.

K. Georg-Wetzlar, **Der Einfluß der Bearbeitungshärte auf die Oberflächengüte optischer Gläser beim Schleifen.**

Beim Arbeiten mit gebundenen Schleifmitteln (Diamantwerkzeugen und Schleifscheiben) nimmt die Oberflächengüte mit steigender Ritzhärte, beim Schleifen mit losen Schleifmitteln mit steigender Schleifhärte nach DIN DVM 2108 zu. Als Kriterium für die Oberflächengüte wird die Rauhtiefe benutzt, die mit dem Leitz-Oberflächenmeßgerät nach Forster erfaßt wurde. Wenn die Schleifhärte bekannt ist, kann man für jedes Schleifmittel die zu erwartende Rauhtiefe angeben.

K. Weiß-Bad Kreuznach, **Polieren und Vergüten der Oberfläche des Glases.**

Verschiedene Anschauungen über den Mechanismus des Schleif- und Polierprozesses werden zur Diskussion gestellt.

H. Schröder-München, **Einflüsse der Politur auf die Oberflächenkorrosion von Glas.**

Die Kinetik der Auslaugung von Glasoberflächen zur Reflexionsverminderung ist in empfindlicher Weise von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der Glasoberfläche abhängig. Eine Analyse des Auslaugungsprozesses gibt einen tieferen Einblick.

E. Kappler-Münster i. W.: **Über die Lichtstreuung von mattierten Glasoberflächen.**

Die an grobkörnigen Glasplatten gefundene Lichtstreuung kann als reguläre Reflexion an verschieden orientierten Flächenelementen aufgefaßt werden. Die Verteilungskurve für die Normalen dieser Flächenelemente ist angenähert eine Gaußsche. Für die Wellenlängenabhängigkeit mit einer bevorzugten Reflexion im langwelligen Bereich an feinkörnigen Platten kann zur Erklärung der von Jentzsch angegebene Interferenzeffekt herangezogen werden.

W. Geffcken-Landshut i. B., **Dünne Oberflächenschichten auf Glas.**

Glaseigene Schichten werden durch Zersetzung der Glasoberfläche erzeugt. Ursprünglich benutzte man diese Schichten bei geeigneter Schichtdicke zur Reflexionsverminderung. Die Schichten können aber auch zur Verbesserung der Korrosionsfestigkeit und der elektrischen Oberflächeneigenschaften dienen. Die Oberfläche kann durch Behandlung mit entsprechenden organischen Stoffen hydrophob gemacht werden. Zur Herstellung glasfremder Schichten mit speziellen optischen Eigenschaften kann man z. B. die schwer löslichen Oxydhydrate des Titans oder der Kieselsäure in kolloidem Zustand auf der Glasoberfläche niederschlagen. Die neue Oberfläche des Glases ist nahezu so hart wie die des Glases selbst. Die Oberflächenschichten können sowohl zur Reflexminderung wie auch zur Reflexsteigerung verwandt werden. Auf die verschiedenen praktischen Anwendungsmöglichkeiten wird hingewiesen.

Bericht über die Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk" in Heidelberg am 2. Juni 1949

Von F. H. Müller, (Marburg/Lahn)

Nach einem Bericht von W. Reppe-Ludwigshafen — das ausführliche Referat dieses Vortrags wird in Kürze im Referateteil erscheinen — über die Auswirkungen der neuen Synthesen auf dem Gebiet der Azetylen- und Kohlenoxydchemie auf das Kunststoffgebiet sprach E. Jenckel-Aachen, über das plastisch-elastische Verhalten und die chemische Struktur der Hochmolekularen. Er streifte hierbei die verschiedensten Ergebnisse seiner eigenen Forschungen bis in die letzte Zeit. Ausgehend von der Tatsache, daß bewegliche Seitenketten bei Makromolekülen die Einfriertemperaturen herabsetzen, während stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungen sie erhöhen, wendete er sich Vorgängen bei der Verformung verschiedenster Kunststoffe zu. So konnte bei Astralon das Auftreten von Gleitebenen an der Oberfläche bei 30%iger Reckung, besonders kurz unterhalb des Erweichungspunktes, beobachtet werden. Anschließend kam er auf die Abklingvorgänge bei gedehnten Proben zu sprechen, die nicht den aus der einfachen Maxwellschen Gleichung berechneten Gang zeigen, sondern zumindestens die Notwendigkeit einer Gaussschen Verteilung der Relaxationszeitwerte um einen Mittelwert (Wiechert) fordern. Die von ihm an Buna-S angestellten Versuche ergaben, daß unterhalb von etwa 50° auch nach beliebig langer Zeit eine endliche Spannung übrig bleibt, während bei höheren Temperaturen eine vollständige Relaxation der Spannung beobachtet werden kann. Dies führte zur Aufteilung in mehrere Relaxationsgruppen, wobei sich zeigen läßt, daß für die einzelne Gruppe die Proportionalität von Elastizitätsmodul und absoluter Temperatur so, wie sie nach der idealen Kautschuktheorie (Entropie-Mechanismus) verlangt wird, herauskommt. Für die eine der Gruppen führt die Extrapolation sogar genau durch den absoluten Nullpunkt, für die anderen zu parallelen Graden zum Verlauf dieser ersten. Das Auftreten mehrerer Gruppen soll dadurch zu verstehen sein, daß im Buna-S bei der Polymerisation einerseits Styrolketten, die durch einige Butadienmoleküle weichgemacht sind, andererseits Butadienketten, die durch Styrol hart gemacht sind, existieren.

Der zeitliche Verlauf der Dehnung bei plötzlicher Belastung erfordert ebenfalls mehrere Relaxationszeiten. Beobachtet man mittels Torsionsschwingungen an Polyvinylalkohol- oder Polystyrolbändern den Verlauf des Torsionsmoduls mit der Temperatur, so findet im Erweichungsintervall ein rascher Abfall von einem hohen E-Modul auf einen sehr geringen statt, und ein Harz wie Kollophonium zeigt oberhalb der Erweichungstemperatur keine Elastizität mehr. Die Dämpfung der Schwingung im Erweichungsintervall ist besonders groß. Alle diese Eigenschaften sind nur erklärbar durch ein Zweikörper-Maxwell-Modell.

Der Autor hat von verschiedensten Folien parallel zur Doppelbrechung die magnetische Anisotropie an gedehnten Folien gemessen. Er erhielt dabei Unterschiede in der Suszeptibilität senkrecht zur Folienrichtung, aber nur bei vernetzten Substanzen. Technisches Polyvinylchlorid zeigt bei Anlieferung magnetische Anisotropie, die sich durch Strecken um etwa 200% bei 80° zum Verschwinden bringen läßt, um bei weiterer Streckung wieder aufzutreten. Er schloß daraus, daß dieses auch vernetzt sein müßte. Während bei durch Suszeptibilitätsmessungen nachgewiesener Vernetzung eine Doppelbrechung auch bei beliebig langer Temperatur bestehen bleibt, geht diese für nichtvernetzte Strukturen auf Null zurück. Danach soll die Doppelbrechung grundsätzlich kein Maß für orientierte Strukturen darstellen oder genauer: unvernetzte Strukturen zeigen zwar bei Reckung Doppelbrechung, doch soll dies keine eindeutigen Schlüsse auf Orientierung der Strukturen ermöglichen. (Der Referent vermag sich dieser Meinung nicht anzuschließen und glaubt vielmehr, daß diese magnetischen Effekte irgendwie anders verstanden werden müssen, wenn man nicht einen sehr großen Teil der schon existierenden Überlegungen und Messungen zu anullieren bereit ist. Außerdem ist nicht einzusehen, wieso nur bei einer, wenn auch noch so geringen chemischen Vernetzung durch Reckung Ordnungszustände erzeugt werden können. Auf alle Fälle stellen die Resultate jedoch ein interessantes neues Mittel zur Strukturforschung bei Hochpolymeren dar.)

Probleme der Thermo-Rückfederung wurden nur kurz gestreift und einiges über die bei Polyurethanen auftretenden sphärolitischen Knollen gesagt, die ausführlicher schon im Bericht zur Bunsentagung in Stuttgart 1948 (Kolloid-Z. 111, 129 (1948)) erwähnt wurden.

Als dritter sprach P. Stöckling-Leverkusen, über die Weichmacherfrage, wobei ausschließlich äußere Weichmachung behandelt wurde. Er ging zunächst auf die neueste Entwicklung auf diesem Gebiete ein, insbesondere auf die thermodynamische Behandlung. In dieser Theorie tritt eine Konstante μ als Maß für die Bindungsenergie zwischen Weichmacher und Hochpolymeren an bestimmten Stellen ein. Sodann wurden Erweichungstemperaturen, Brittlepunkt, maximale mechanische Dämpfung und Kautschukelastizität in ihrer relativen Temperaturlage im Diagramm: E-Modul gegen Temperatur gezeigt, ferner die Leilichsche Regel, daß niedrig viskose Weichmacher günstig wirken, insbesonders bei flacher Temperaturabhängigkeit, erwähnt, die Scheele 1944 und Jones 1946 im wesentlichen bestätigten. Der Weichmacher muß solvatisiert sein. Da Verlustwinkelmessungen (Mead und Fuoss 1942) zeigten, daß erst die Verwendung der Molkonzentration des Weichmachers zu übersichtlichen Verhältnissen führt, ergibt sich damit, daß größere Moleküle, molar dosiert, besser weichmachen, außerdem aber auch die Gestalt des Weichmachers eine Rolle mitspielt. Lange Moleküle sind also wirksame als kugelige. Es wurden noch die grundlegenden Arbeiten von Houwink, einige russische Arbeiten, die die Proportionalität mit der Abschirmung aktiver Stellen in den Vordergrund rücken, sowie ein amerikanisches Weichmachermeeting erwähnt. Doolittle 1947 zeigt, daß es darauf ankommt, daß für kältebeständige Mischungen zweckmäßig ein Weichmacher von mit sinkender Temperatur zunehmender Lösungskraft gewählt wird. Die Erklärung hängt eng mit der obengenannten Konstanten μ zusammen. Schließlich seien noch Arbeiten von Alfrey und Mark erwähnt, die zeigen konnten, daß die Mischungen umso kältebeständiger sind, je schneller der Weichmacher durch Mineralöl extrahiert werden kann.

Im 2. Teil des Vortrags wurde an Hand zahlreicher und umfassender eigener Versuche an Perbunan und Polyvinylchlorid mit polaren Weichmachern (Thio- und Dithio-Dicarbonsäureester) von steigendem Molekulargewicht und zunehmender Viskosität mittels mechanischer Untersuchungsmethoden nach Gesetzmäßigkeiten gesucht. Es konnten zweierlei Wirkungsmechanismen festgestellt werden, ein Mechanismus der Kettentrennung (Einfluß des Molekulargewichtes und -Gestalt) und ein zweiter Mechanismus, der auf der Bildung von Assoziaten der polaren Weichmachermoleküle mit passenden aktiven Stellen der Kettenmoleküle beruht. An Modell- und Extraktionsversuchen konnte der zweite Mechanismus noch weiter verfolgt werden und der Einfluß von Versuchszeit, Versuchstemperatur und Konzentration auf die Verteilung der gesamten Weichmacherwirkung auf die beiden Mechanismen geprüft werden. Die experimentellen Befunde anderer Autoren, z. B. die zahlreichen von Reed durchgeführten Weichmacherprüfungen an Vinylite lassen sich auf Grund dieser neuen Erkenntnisse einheitlich und befriedigend deuten. (So groß im einzelnen die Einblicke in die Weichmachung schon sein mögen, so störend ist nach Meinung des Referenten die Tatsache, daß ein exakter Begriff von dem, was man insgesamt unter Weichmachung verstehen will, noch nicht streng festliegt).

Im nächsten Vortrag behandelte H. A. Stuart-Hannover, die Molekulargewichtsbestimmung von Hochpolymeren, insbesondere nach den Arbeiten von P. Debye und Mitarbeitern unter Einschluß der Arbeiten von H. Staudinger und G. V. Schulz. Es sind dies insgesamt ca. 40.

Stuart ging aus von der Behandlung der Streuung, bzw. Schwächung des Lichtes bei kleinen Molekülen. Während die Übertragung auf kompakte größere Teilchen, sofern sie klein gegen die Lichtwellenlänge bleiben, einfach ist, muß bei Fadenmolekülen unter Einführung der Differenz der Brechungsindices von Lösung und Lösungsmitteln die Schwankungstheorie zu Hilfe genommen werden. Die Anwesenheit von Makromolekülen führt zu außerordentlich viel größeren Dichteschwankungen, als man sie in niedermolekularen Lösungen vorliegen hat. Daher streut eine solche makromolekulare Lösung etwa 100 mal stärker als das Lösungsmittel. Die Schwankungstheorie wird über die osmotische Arbeit eingeführt, in der für Makromoleküle außer dem Molekulargewicht noch eine für das quadratische Konzentrationsglied maßgebende Konstante B auftritt. Diese Konstante hat engste Beziehung zu dem von Flory eingeführten oben erwähntem μ und enthält Größe und Wechselwirkung zwischen den gelösten und diese umgebenden kleinen Moleküle. Man muß die Differenz des Brechungsindex von Lösung und Lösungsmittel und das gestreute Licht im Vergleich zu dem einfallenden exakt messen, um mit einer linearen Extrapolation direkt das Molekulargewicht der Makromoleküle zu entnehmen. Die Extrapolation ist dabei außerordentlich wichtig.

Wenn die Teilchen größer als etwa $^1/_{10}$ der Wellenlänge werden, ergibt sich eine winkelabhängige Streuung, aus deren Verlauf Schlüsse auch auf die Molekülform gezogen werden können. So konnten Debye, Stein und Doty zeigen, daß Polystyrolmoleküle eindeutig geknäult sind und daß steigende Solvatation des Lösungsmittels streckend wirkt. Die Übereinstimmung von osmotischen- und Lichtstreuungsmolekulargewichten ist nach Messungen von Doty und Mark an einheitlichen Polystyrolfraktionen sehr gut.

Die Messmethodik ist sehr einfach und schnell. Die Bestimmung der Differenzen der Brechungsindices erfordert zwar, da man die 5. Dezimale benötigt, ein besonderes Refraktometer. Die Lichtstreuung wird jedoch mit den üblichen Geräten bestimmt. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Herstellung optisch leerer Flüssigkeiten. Schon eine geringe Zahl organischer Teilchen, ungelöster Körperchen usw. stören. Anorganische Störteilchen lassen sich durch Filter beseitigen. Relative Messungen und eine Kontrolle von Fraktionswirkungen auf Hochmolekulare sind viel einfacher durchführbar, so daß man die Methode schon jetzt mit Erfolg auch im technischen Betrieb einführen kann.

Im letzten Vortrag (F. H. Müller-Marburg/Lahn) wurde die Dispersion des Elastizitätsmoduls bei periodischer Verformung, d. h. die Variation des E-Moduls mit Frequenz und Temperatur behandelt. Sie bietet, — wie man aus dem vorgebrachten Material zwar schon ersieht, aber insbesondere erkennen wird, wenn die seit 1945 abgebrochenen Versuche nun endlich mit definierten Substanzen und Substanzgemischen weitergeführt werden können — offensichtlich neue Möglichkeiten zu genauerem Einblick in die Wirkung von äußerer Weichmachung und Füllstoffen auf mechanische Eigenschaften. Da die ausführliche Mitteilung hierüber in dieser Zeitschrift in Kürze erscheint, seien die Einzelheiten hier übergangen.

Berichtigung

Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen

Von A. Münster — Kolloid-Z. **111**, 190 (1948)

Auf Seite 204 der genannten Arbeit ist versehentlich angegeben, daß die von K. H. Meyer u. Mitarbeiter gemessene Verdünnungswärme des Systems Kautschuk — Toluol negativ sei. Tatsächlich ist diese Verdünnungswärme, ebenso wie die des Systems Kautschuk — Benzol positiv.

Zu den Bemerkungen über die von Boissonnas und K. H. Meyer gemessene Verdünnungsentropie des Systems Nitrozellulose-Cyclohexanon (Seite 205) ist nachzutragen, daß die Abweichungen von der idealen Lösung für die Freie Energie der Verdünnung das theoretisch zu erwartende Verhalten zeigen und sich durch die übliche quadratische Formel darstellen lassen. Die im Text erwähnte Anomalie bezieht sich somit nur auf die Verdünnungsentropie.

Schließlich wurde versäumt, im Teil II des Berichtes nochmals zu erwähnen, daß die partiellen Größen auf das Mol bezogen sind.

Bücherbesprechungen

Les hauts polymeres, Straßbourg 1946. (Die Hochpolymeren). Internationales Kolloquium vom Centre National de la Recherche Scientifique. 164 Seiten mit mehreren Abbildungen.

In dem vorliegenden Bericht findet man 22 Beiträge erster Sachkenner auf dem Gebiete der hochpolymeren Forschung, zusammen veröffentlicht mit den ausgiebigen Diskussionen (die Beiträge und Diskussionen wurden im J. Chim. physique zusätzlich veröffentlicht). Fast alle Forschungsbereiche sind vertreten, die Zustände der Moleküle in Lösung wie in kompakter Substanz, die Röntgenstreuung, die Streuung des Lichtes wie die elastischen Eigenschaften, thermodynamische Fragen wie Kettenstatistik, das Problem der Weichmachung, wie das der Diffusion. Der größte Teil der Beiträge ist französisch, USA, England, Holland, Schweden und Schweiz sind ebenfalls beteiligt. Auf Einzelheiten einzugehen würde bedeuten, daß man zu viele Teilgebiete streifen müßte. Das Lesen der Schrift bringt jedoch für den, der auf dem Gebiet der Hochpolymeren selbst arbeitet, zahlreiche Anregungen, wenngleich in der Zeit seit 1916 bei der enorm raschen Entwicklung der Physik der Hochpolymeren vieles sich schon wieder wesentlich weiter entwickelt haben dürfte.

F. H. Müller (Marburg)

Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. Von F. Stather-Freiberg/Sachsen. XX/766 Seiten mit 149 Abbildungen und 10 Tabellen. (Berlin 1948, Akademie Verlag). Preis broschiert DM 44,—, gebunden DM 49,—.

Das Buch behandelt das Gesamtgebiet der Ledererzeugung einschließlich der Rauchwarenzurichtung in seinen theoretischen Grundlagen wie in der praktischen Durchführung. Es ist daher in erster Linie für den Gerbereichemiker, den Leder- und Pelzfachmann als Nachschlagewerk und für den Studierenden als Lehrbuch bestimmt. Die Beziehung der Kolloidchemie zu gerberischen Problemen kommt besonders gut in den Kapiteln über Gerbstoffe und die verschiedenen Theorien des Gerbvorganges zum Ausdruck. (Pflanzliche Gerbstoffe, Synthetische Gerbstoffe, Ligninextrakte, Chrom-, Alaun-, Eisen-, Fett-, Aldehyd- und Chinongerbung). Ein Vorteil des Buches liegt in der übersichtlichen Gliederung des umfangreichen Stoffes, die eine schnelle Orientierung über gerbereichemische Fragen in theoretischer und praktischer Hinsicht erlaubt.

Erdmann (Darmstadt)

Jute. Handbook of textile technology No. 4. (Jute. Handbuch der Textiltechnologie). Von H. L. Parson. 55 Seiten mit 12 Abbildungen. (Tbe. Textile Institute Manchester).

Die sehr ansprechend geschriebene Monographie (im Taschenformat) ist vornehmlich als Einführung für Studierende bestimmt und befaßt sich trotz ihrer Kürze mit allen einschlägigen praktischen Fragen und wissenschaftlichen Methoden. Dem Umstand Rechnung tragend, daß bei Jute als einem billigen Massenartikel mit fest umgrenztem Anwendungsgebiet nur solche Verbesserungen aussichtsreich sind, welche augenfällig und unbedingt wirtschaftlich sind, und daß Fortschritte demgemäß in erster Linie von maschineller Leistungssteigerung zu erwarten sind, werden jedoch vor allem solche Prüfverfahren besprochen, welche für den Handelswert und die Einteilung in Güteklassen sowie für die Verarbeitung wichtig sind. Die Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Art der Garnbildung wird eingehender besprochen.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Technologie der Leichtmetalle. Von A. v. Zeerleder, VII/364 Seiten mit 395 Abbildungen und 62 Tabellen. (Zürich 1947, Rascher Verlag).

Das vorliegende Werk lehnt sich eng an die in vier Auflagen bei der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig erschienene „Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen" desselben Verfassers an. Entsprechend der im letzten Jahrzehnt wesentlich gestiegenen Bedeutung des Magnesiums wird auch seine Technologie besprochen. Die internationale Fachliteratur ist bis in die neueste Zeit berücksichtigt worden, wodurch das Werk einen durchaus aktuellen Charakter gewinnt.

Das vorerwähnte Buch des Verfassers über Aluminium ist so gut als Standardwerk eingeführt gewesen, daß eine eingehendere Würdigung des vorliegenden neuen Werkes sich eigentlich erübrigt. Einige Bemerkungen sollen seine mit dem früheren genannten Werk gemeinsamen Eigenarten betonen.

Die Ausrichtung des Textes ist eine durchaus technisch-praktische. Auf wissenschaftliche Grundlagen wird wenig eingegangen. Es erscheint dem Berichterstatter wünschenswert, in weiteren Auflagen den Zusammenhang mit den wissenschaftlichen Erkenntnissen nach Möglichkeit zu vertiefen. Manches wird beinahe nur in der Gestalt von

Rezepten gebracht; das Bedürfnis auch des Praktikers, zu verstehen, warum und in welchen grundsätzlichen Zusammenhängen so und nicht anders verfahren werden soll, bleibt nicht ganz befriedigt. Hier besteht, wie der Berichterstatter glaubt, eine Lücke, da der besinnlich lesende Praktiker darauf angewiesen ist, auf anderweitige Literatur zurückzugreifen.

Der Text zeichnet sich durch große Objektivität aus. Es werden verschiedene neben einander bestehende oder bekannt gewordene Verfahrensweisen beschrieben, wobei die Kritik ihrer Vorzüge und Nachteile recht zurückhaltend ist. Eine schärfere Beurteilung der Mängel und Vorteile der beschriebenen Arbeitsweisen würde das Werk noch lehrreicher machen. Damit wäre zwar unvermeidlich ein subjektiver Beurteilungseinschlag verbunden. Die Person des Verfassers mit seiner wohl einzigartigen eingehenden Kenntnis der Leichtmetalltechnik aller Länder läßt es besonders wertvoll erscheinen, im Einzelfalle gerade s e i n e Meinung, wenn sie auch nicht immer hundertprozentig belegt werden kann, kennen zu lernen.

Die Besprechung des Magnesiums und seiner Legierungen ist in die allgemeine Darstellung des Aluminiums eingebaut worden. Die Technologie des Magnesiums bietet so viele charakteristischen Besonderheiten, daß es zweifelhaft erscheint, ob dieses Verfahren zweckmäßig ist. Die Entwicklung der Magnesium-Technik hat den Bearbeiter vor eine Fülle von eigenartigen Problemen gestellt, die sich bei anderen Metallen in dieser krassen Form nicht geboten haben; damit hat die Magnesium-Technik auch die Technologie anderer Metalle oft entscheidend befruchtet. Es scheint dem Berichterstatter, daß die Behandlung des Magnesiums in einem Sonderkapitel seiner Bedeutung besser gerecht geworden wäre. Es ist richtig, daß die Produktion des Magnesiums 10% der Aluminium-Produktion nicht übersteigen mag. Aber der gedankliche Inhalt seiner Technik und damit ihre Fruchtbarkeit in sinngemäßer Anregung der Technik anderer Metalle darf sicher nicht nach diesem Maß gemessen werden.

Zum Schluß sei betont, daß die technischen Erfahrungen mit Aluminium die Technik anderer Metalle, auch die des Stahles, bereits bereichert und beeinflußt haben. Damit ist die Bedeutung der Technologie der Leichtmetalle weit über ihr engeres Stoffgebiet hinaus erwiesen.

Masing (Göttingen)

Referate

II. Film- und Fadenforschung

S c h u l z, G. V. und G. H a r b o r t h - Mainz, **Die Bestimmung des Molekulargewichts und der räumlichen Ausdehnung von Fadenmolekülen nach der Streulichtmethode.** (Mikromol. Chem. 2, 187, 1948).

Sind die Gesamtabmessungen streuender Teilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des gestreuten Lichtes, so treten Abweichungen von der aus der R a y l e i g h - Gleichung resultierenden Proportionalität der Streuintensität zum Molgewicht und der umgekehrten Proportionalität zu λ^4 auf, die nur für den Fall: streuende Teilchen $\ll \lambda$ zutrifft. Neugebauer formuliert diese Abweichungen von der „idealen" Streuintensität durch Berechnung eines dem Quadrat der größten Teilchenabmessung proportionalen „Schwächungsfaktors", mit dem die Rayleigsche Streuintensität multipliziert werden muß, um die tatsächlich beobachtete zu erhalten. Damit wird die größte Ausdehnung der streuenden Teilchen bestimmbar aus den Abweichungen der Streuintensitäten bei verschiedenen λ und das Molgewicht berechenbar durch Einsetzen des Neugebauerschen Schwächungsfaktors in die R a y l e i g sche Beziehung der Proportionalität zwischen Streuintensität und Molgewicht.

Die Untersuchungen erfolgen an einem hochmolekularen Polymethaerylsäureester in Aceton mit einem viskosimetrischen Molgewicht von $2 \cdot 10^6$. Aus der gemessenen Wellenlängenabhängigkeit der Streuintensität ergibt sich für den Durchmesser des (geknäuelten) Polymerisatmoleküls der Wert $d = 1700$ Å. Unter Zugrundelegung des viskosimetrischen Molgewichtes bedeutet dies eine Stauchung auf $^1/_{30}$ seiner Länge. Das Molgewicht berechnet sich aus der Streuintensität zu $1{,}65 \cdot 10^6$. Die nach W. Kuhn berechneten Werte für die Länge der beweglichen Fadensegmente sowie deren Grundmolekülzahl sind etwa viermal kleiner als die nach der Streulichtmethode bestimmten. Die Moleküle des Polymethacrylsäureesters sind demnach starrer als Berechnungen von Kuhn es vorsehen, woraus geschlossen wird, daß vielleicht in diesen Berechnungen gewisse Vereinfachungen einer Korrektur unterzogen werden müssen.

Trautvetter (Troisdorf)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

M a h l, H.-Mosbach, **Der Stand der übermikroskopischen Oberflächenabbildung.** (Optik 3, 59, 1948).

Für die übermikroskopische Oberflächenabbildung gibt es heute vier Verfahren, über die uns Erfahrungen vorliegen: das Emissionsverfahren, das Abtastverfahren, das Reflexionsverfahren und das Abdruckverfahren. Die Benutzung der Glühemission ist auf spezielle Aufgaben beschränkt, z. B. auf die Beobachtung von Ausscheidungsvorgängen und Umkristallisationen bei hohen Temperaturen. Die Abbildung mittels Photoelektronen, die grundsätzlich in jedem Temperaturbereich möglich wäre, stellt besondere Anforderungen an das Vakuum und an die Oberflächenaktivierung. (Andererseits kommt der Abbildung mittels Photoelektronen dann besondere Bedeutung zu, wenn man die Adsorption dünnster Fremdsubstanzfilme an der Oberfläche der untersuchten Probe studieren will. d. R.). Das Abtastverfahren, welches in Amerika bis zu einer beachtenswerten Stufe entwickelt wurde, fordert einen erheblichen Aufwand an experimentellen Hilfsmitteln, der durch den Erfolg kaum gerechtfertigt wird. Bei dem Reflexionsverfahren erreicht man dann eine nützliche übermikroskopische Abbildung, wenn die Primärelektronen nahezu streifend auf die Objektoberfläche fallen und das Bild durch die direkt reflektierten Elektronen erzeugt wird. Hier stört im allgemeinen die Bildverzerrung. Hingegen werden so geringste Oberflächenunebenheiten betont hervorgehoben. Der Anwendungsbereich des Reflexionsverfahrens liegt also dort, wo man Auskunft über die Form des Oberflächenreliefs wünscht.

Das Universalverfahren für die übermikroskopische Oberflächenabbildung ist das Abdruckverfahren. Hier wird das Oberflächenrelief des zu untersuchenden Körpers einer dünnen zusätzlich aufgebrachten Oberfächenschicht eingeprägt, so daß auf diese abgelöste Oberflächenhaut das Durchstrahlungsverfahren mit allen seinen Vorzügen angewandt werden kann. Die Technik des Abdruckverfahrens hat einen hohen Stand erreicht. Die verschiedenen Variationen des Abdruckverfahrens werden besprochen. Die Anwendung erstreckt sich nicht nur auf die Oberflächenabbildung fester Körper, z. B. von Metallen, Mineralien und Gläsern, sondern auch auf biologische Objekte, wie Knochen und Hautoberflächen. Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß für die verschiedenen Verfahren zwar noch Verbesserungsmöglichkeiten bestehen, daß aber im großen und ganzen die Oberflächen-Übermikroskopie einen gewissen Abschluß erreicht hat. Haase (Frankfurt a. M.)

Eckardt, A., **Über die Veränderungen übermikroskopischer Präparate im Elektronenstrahl.** (Optik **3**, 53, 1948).

Präparate, welche im Übermikroskop abgebildet werden sollen, können unter der Einwirkung der Elektronenstrahlen wesentliche Veränderungen erleiden. Das erschwert die Deutung des übermikroskopischen Bildes. Derartige Veränderungen sind oft für das Präparat charakteristisch, lassen sich zuweilen aber auch aus einer Rückbeeinflussung durch die Folie erklären. Als Beispiel wird das Verhalten eines Niederschlages von Kolophoniumhydrosol auf einer Zelluloidfolie beschrieben, welcher der Elektronenstrahlung ausgesetzt ist. Das Präparat liegt auf der Folie in Form von kleinsten flachen Tröpfchen mit Ausdehnungen zwischen 10 und 100 mμ. Die Tröpfchen bilden Ketten oder liegen zum Teil noch getrennt voneinander. Aus den Aufnahmen mit einer 40000-fachen Vergrößerung folgt, daß beim Einfallen der Elektronenstrahlung die bereits zusammenhängenden Tröpfchen noch dichter aneinanderrücken und die getrennten sich allmählich berühren. Deutung: Das Präparat absorbiert Elektronenenergie. An den bedeckten Stellen entstehen in der Folie so Spannungen und Zerrungen. Die innigere Zusammenlagerung wird auf die Wirkung von Oberflächenspannungen zurückgeführt. Andererseits verdampft bei hoher Objektbelastung Tröpfchensubstanz, so daß in der Umgebung des Tröpfchens auf der Folie ein Kolophoniumniederschlag entsteht. Die Benetzung führt jetzt zu einer Vereinigung der Tröpfchen. Bei niedriger Strahlintensität werden die Veränderungen des Präparates als unwesentlich bezeichnet.

Haase (Frankfurt a. M.)

Möllenstedt, G.-Mosbach, **Zur Demonstration von Elektroneninterferenzen und Elektronenmikroskopie.** (Optik **3**, 221, 1948).

Eine Elektronenbeugungsapparatur für Großdemonstrationen in Hörsälen wird beschrieben, bei der das auf Elektroneninterferenzen übertragene Fraunhofersche Verfahren zur lichtstarken Beugung benutzt wird. Der Intensitätsgewinn gegenüber früher ist bei gleicher Flächenbelastung durch den Faktor 100 bestimmt. Das Beugungsbild wird elektronenoptisch nachvergrößert. Haase (Frankfurt a. M.)

Möllenstedt, G.-Mosbach, **Silikatglas als haltbare, temperaturbeständige und säurefeste Trägerfolie für Elektroneninterferenzen und Elektronenmikroskopie.** (Optik **2**, 276, 1947).

Es wird ein Verfahren angegeben, nach dem hinreichend dünne Silikatglasfolien hergestellt werden können, die sich als Trägerfolien eignen. Das im Bunsenbrenner erhitzte und zugeschmolzene Ende einer Glasröhre wird nicht, wie es früher geschah, in Luft bei Zimmertemperatur sondern in einem Ofen bei hoher Temperatur zu einer möglichst großen Kugel aufgeblasen. Infolge der hohen Umgebungstemperatur kann der Druck vorsichtig gesteigert und die Wandstärke der Kugel so vermindert werden, daß die Interferenzfarben dünner Blättchen wieder verschwinden. Mittels der Trägerfolien aus Silikatglas kann man hohe Ansprüche an Haltbarkeit, Temperaturbeständigkeit und Säurefestigkeit befriedigen.

Haase (Frankfurt a. M.)

VI. Biochemie und Medizin

Lang, K. und E. Wegner-Mainz. **Nachweis der komplexen Natur des Kathepsins und Beitrag zur Reinigung einer Komponente (Kathepsin T).** (Biochem. Z. **318**, 462, 1948).

Schäffner und Truelle (Biochem. Z. **315**, 391, 1943) hatten mit dem Nachweis einer durch Cystin und Ascorbinsäure aktivierbaren „gelatinespaltenden" und einer nicht aktivierbaren „hämoglobinspaltenden" Komponente der Gewebsproteinase einen Beitrag zu der bereits von M. Bergmann (I. biol. Chem. **141**, 763, 1941) erörterten Komplexnatur des Kathepsins geliefert. Nun finden die Autoren, daß das „hämoglobinspaltende" Enzym nur dann einen Mangel an Aktivierbarkeit aufweist, wenn der Spaltungsverlauf durch Bestimmung des Tyrosins (in freier oder peptidgebundener Form) im Trichloressigsäurefiltrat mit Hilfe von Phenolreagens oder α-Dinitroso-β-naphthol + $Fe^{\cdot\cdot}$ (Maciag und Schoental, Mikrochemie **24**, 22, 1933) messend verfolgt wird. Wird dagegen der Spaltungszuwachs durch Gesamt N-Bestimmungen im Trichloressigsäurefiltrat nachgewiesen, so tritt eine Aktivierbarkeit auch des „hämoglobinspaltenden" Kathepsins durch Cystein und Ascorbinsäure in Erscheinung, wie sie bereits von Maver (I. biol. Chem. **131**, 127, 1939) und von Rondoni und Pozzi (Z. physiol. Chem. **219**, 22, 1933) beobachtet worden ist. $Cu^{\cdot\cdot\cdot}$ hemmt die redoxempfindliche Gewebsproteinase.

Für das mit Hilfe der Tyrosinbestimmung erfaßbare (nicht aktivierbare) Enzym wird die Bezeichnung Kathepsin T vorgeschlagen. Durch Reinigung eines Leberextraktes gelingt es, seine Aktivität auf das 1500 fache unter Inkaufnahme eines Mengenverlustes von 93% zu steigern. Hierbei nimmt der Gehalt an aktivierbarer (durch Gesamt-N-Bestimmung nachweisbarer) Komponente ab. (Leider wurde die Reinigung nicht in Gegenwart von Cystein vorgenommen, so daß eine irreversible oxydative Schädigung nach Ansicht des Referenten nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann). Das hochgereinigte Kathepsin T wird auch von HCN und H_2S nicht aktivert, ebensowenig wird es von 1/1000 m $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ beeinflußt.

Schultze (Marburg)

Schöberl, A. und R. Hamm-Würzburg, **Über die Einwirkung von Papain auf Schafwolle.** 1. Mittlg. (Biochem. Z. **318**, 331, 1948).

Mit HCN aktiviertes Papain vermag bei einem für dieses Ferment ungewöhnlichen pH 10 und

einer Versuchsdauer von 6 Stunden Wolle optimal zu verdauen (Temp. 60°). Hierbei gehen 50% des Wollstickstoffs in Lösung. Das alkalische Medium und der Cyanidzusatz allein bewirken keinen wesentlichen Abbau.

2. Mittlg. (Biochem. Z. **318**, 355, 1948).

Bei Anwesenheit von Phosphat- und Boratpuffern weist die Fermentwirkung des HCN-aktivierten Papains auf Schafwolle bei 60° ein scharf ausgeprägtes Optimum bei pH 9,0 auf. Der gelöste Gewichtsanteil beträgt bei diesem pH (bei Ansätzen von 1 g Wolle, 120 mg Papain und 120 mg KCN in 30 ccm) 52% und erhöht sich bei mehrfacher Erneuerung der Flotte auf 80% unter Zurücklassung einer enzymatisch kaum noch angreifbaren Fibrillenmasse. Die anfänglich große Verdauungsgeschwindigkeit klingt bereits nach 10 Stunden merklich ab und sinkt dann im Verlaufe weiterer 26 Stunden praktisch auf den Nullwert. Vermutlich greift Papain zunächst die S-S-Bindungen des Wollcystins an, das entweder im ursprünglichen Bindungszustand oder in bereits teilweise abgebauter Form von Cyanid chemisch umgewandelt wird. Hierfür spricht der im Vergleich zum Gesamtschwefelgehalt nur geringfügig herabgesetzte Cystingehalt der Flotten.

Schultze (Marburg)

Kern, W.-Mainz, **Über die Polymerisation ungesättigter Verbindungen unter biologischen Bedingungen.** (Makromol. Chem. **2**, 63, 1948).

In den „Gummipflanzen" kommen verschiedene Polymerisate des Isoprens (Kautschuk, Guttapercha, Balata) vor, nicht dagegen Isopren selbst. Obgleich man Isopren in vitro unter physiologischen Bedingungen noch nicht polymerisieren konnte, muß doch mit einer solchen Reaktion in vivo gerechnet werden, wenn auch manche Gründe gegen sie sprechen. Die bei der chemischen Polymerisation wirkenden Alkalimetalle, Metall- und Metallhalogenide kommen bei der hypothetischen Isoprenpolymerisation in vivo ebensowenig in Betracht wie starke Säuren oder Peroxyde, auch wenn letztere durch Autoxydation von ungesättigten Verbindungen entstehen könnten. Dagegen sind die neu aufgefundenen Redox- und Autoxkatalysatoren (vgl. Referat s. 138 unten) so hoch wirksam, daß man nur mit kurzen Polymerisationszeiten rechnen kann. Diese schnelle Polymerisation könnte eine Erklärung dafür abgeben, warum man Isopren in kautschukliefernden Pflanzen bisher nicht auffinden konnte. Sowohl Redox- als auch Autox-Systeme sind biologisch möglich.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Rózsa, G. und M. Staudinger-Freiburg i. Br., **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Muskelproteinen.** (Makromol. Chem. **2**, 66, 1948).

Das Actin des Kaninchenmuskels tritt in zwei Formen auf, dem inaktiven G-Actin, welches beim Zusammenbringen mit Myosin keine kontraktilen Eigenschaften zeigt, und dem aktiven F-Actin, welches den einen Anteil des kontraktilen Systems darstellt. Das G-Actin ist ein Sphärokolloid, dessen feinste, im elektronenmikroskopischen Bild sichtbaren Teilchen einen Durchmesser von 15 mμ haben. Bei Zusatz von n/10 KCl oder beim Stehen an der Luft (CO_2-Wirkung) geht G-Actin in F-Actin über. Das F-Actin ist ein Linearkolloid mit ähnlicher Viskosität wie Myosin. Der reversible Übergang von G-Actin in F-Actin ist wahrscheinlich eine Aneinanderlagerung der sphärischen G-Actin-Teilchen, vergleichbar ähnlichen Erscheinungen bei den Polymethin-Farbstoffen, beim Tabakmosaikvirus und bei Insulin. Die feinsten elektronenmikroskopisch abgebildeten F-Actinfäden haben Durchmesser von ca. 14 mμ. Sie werden in Lösung durch Ultraschall in Korpuskeln zerlegt, die sich dann beim Stehen an der Luft wieder zu Fäden zusammenlagern. Das Myosin zeigt in Form sog. Myosinkristalle elektronenmikroskopische Bilder in allen Größen, meist mit „eingefransten" oder gespaltenen Enden. In n/2 KCl sind feine Nadeln sichtbar, die stellenweise mehr oder weniger regelmäßige Einbuchtungen zeigen. Teilchenlängen von 200—750 mμ und Durchmesser von 13—25 mμ (als Aggregate). Das Actomyosin zeigt meist sehr langgestreckte Teilchen, deren feinste Durchmesser von 20—30 mμ haben, mit vielfach gewellter Struktur. Nicht ersichtlich ist die Art der Zusammenlagerung von Actin und Myosin. Wahrscheinlich sind die Myosinteilchen parallel den Actinfäden angeordnet und können auch eine gedrillte Struktur haben. Denaturiertes Actomyosin bildet mehr oder weniger feine Netze, die wenig elastisch sind und eine völlig andere Struktur aufweisen. Frische Muskelsubstanz, durch Behandeln mit Ultraschall fein zerteilt, zeigt im elektronenmikroskopischen Bild feinste Filamente, die, ohne eine Periodizität aufzuweisen, Längen von mehreren μ haben und somit frühere Befunde anderer Autoren bestätigen, nach denen sie durch die Q- und J-Segmente der Muskelfibrillen ohne Unterbrechung hindurchlaufen.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Staudinger, Hj.-Brackwede, **Über natürliche Glykogene.** (Makromol. Chem. **2**, 83, 1948).

An Glykogenen, aus den Lebern, Muskeln und Herzen von Meerschweinchen, Katzen, Hunden, Kaninchen und Igeln durch alkalischen Aufschluß nach Pflüger gewonnen, wurden Molekulargewicht, spezifische Drehung, Phosphor- und Aschegehalt bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung beruhte auf der Messung der Intensität des Tyndall-Lichtes, welches nach dem Rayleighschen Gesetz der Teilchengröße kolloider Lösungen proportional ist. Das Molekulargewicht des Muskelglykogens schwankt bei allen untersuchten Fällen um einen Mittelwert von etwa 1,5 Millionen. Nach bekannten Verfahren hergestellte Fraktionen des Muskelglykogens lassen erkennen, daß es aus Molekülen annähernd gleicher Größe zusammengesetzt ist. Das Molekulargewicht der unfraktionierten Leberglykogene liegt im Durchschnitt mit 5 bis 6 Millionen wesentlich höher als das der Muskelglykogene, mit größeren Abweichungen der Einzelwerte von diesem Mittel. Die durchschnittlichen Molekulargewichte sind umso größer, je glykogenreicher die Lebern sind, von denen sie stammen. Die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen der Leberglykogene liegen weit außerhalb der bei den Molekulargewichten der unfraktionierten Produkte beobachteten Streuung. Die höchstmolekularen Anteile haben ein Molekulargewicht von etwa 20 Millionen. Ihr Durchmesser ist mit etwa 30 mμ in der Größenordnung derjenigen der Viruseiweiße. Muskelglykogen und Leberglykogen unterscheiden sich auch im Phosphor- und Aschegehalt. Alle Fraktionen des Muskelglykogens sind etwa gleichmäßig an dem Gehalt an Phosphor und Asche beteiligt. Im Gegensatz hierzu sind die mittleren Fraktionen des Leberglykogens nahezu oder völlig asche- und phosphorfrei. Die Eigenschaften des Herzglykogens scheinen etwa eine Mittelstellung zwischen Ske-

lettmuskel- und Leberglykogen einzunehmen. Es hat ein Molekulargewicht von 1—2 Millionen. Die spezifischen Drehungen aller untersuchten Glykogene stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen miteinander überein. Der bisher anerkannte Wert von 196,5° konnte bestätigt werden.
Rauen (Frankfurt a. M.)

Wolpers, C.-Lübeck. **Das Scheiben- und das Lamellenstadium der Kollagenquerstreifung.** (Makromol. Chem. **2**, 37, 1948).

Die kollagene Elementarfibrille, der die Organismen ihre Stabilität verdanken, besitzt bei unbestimmbarer Länge eine Breite von 200—2500 Å und im normalen Zustand einen kreisförmigen oder elliptischen Querschnitt. Mit dem Elektronenmikroskop wurden Strukturperioden von 640 Å beobachtet, die aus schattendichten D-Teilen und durchstrahlbaren H-Teilen bestehen. Der D-Teil läßt stets eine Aufteilung erkennen, die nach Einwirkung von Schwermetallen deutlicher sichtbar wird. Sie setzt sich entweder aus zwei schattendichten δ-Scheiben von je 120 Å und einem hellen Zwischenstück oder vier schattendichten δ-Lamellen und drei hellen Zwischenstücken zusammen. Das Scheibenstadium ist das Normalstadium. Das Lamellenstadium wurde in untrainierten Kollagenfibrillen jugendlicher Individuen und unter pathologischen Bedingungen bei der trocknen Gewebsnekrose und der Myxomviruserkrankung des Kaninchens beobachtet. Das Scheibenstadium kann unter bestimmten Bedingungen in das Lamellenstadium übergeführt werden, wobei sich bei geringer Schrumpfung der Kollagenfibrille die δ-Scheiben in je zwei δ-Lamellen spalten. Es wird vermutet, daß im Bereich der δ-Scheiben andere Bindungsformen der Kollagenmoleküle vorliegen als im Bereich der übrigen Abschnitte der Strukturperiode. Das Lamellenstadium wird als Symptom der Strukturschwäche aufgefaßt. Rauen (Frankfurt a. M.)

Kern, W.-Mainz, **Die Autox- und Metallautox-Katalyse der Polymerisation ungesättigter Verbindungen.** (Makromol. Chem. **2**, 48, 1948).

Im System der Emulsions-Mischpolymerisation von Butadien und Styrol (Paraffinsulfonat als Emulgator und Pyrophosphatpuffer) wirken Reduktionsmittel polymerisationsauslösend, wenn sie autoxoxydiert werden. Dies wird als Autoxkatalyse der Polymerisation bezeichnet. Wird die Autoxkatalyse durch Metallverbindungen bewirkt, so spricht man von Metallautoxkatalyse. Molekularer Sauerstoff kann unter geeigneten Bedingungen in beiden Fällen die Rolle des Oxydationsmittels übernehmen. Zur Deutung wird angenommen, daß bei der Autoxoxydation der H-Donatoren Radikale entstehen, die polymerisationsauslösend wirken. In kleinen Konzentrationen wirkt molekularer Sauerstoff in Verbindung mit autoxydablen Reduktionsmitteln stark polymerisationsbeschleunigend, in hohen Konzentrationen aber -hemmend, da er dann die wachsenden Ketten abbricht. Rauen (Frankfurt a. M.)

Hahn, F., **Bestimmungen des Phosphors eiweißhaltiger Substanzen.** (Angew. Chem. **60**, 207, 1948).

Prinzip der Methode ist die bekannte Molybdänblaufärbung, hervorgerufen durch Reduktion des Phosphorammoniummolybdats. Sie wurde für den Spezialfall der Virusproteine eingehend kritisch bearbeitet. Zur Bestimmung des Gesamtphosphats wird eine Probe mit einem P-Gehalt bis zu 0,15 mg (≈ 10 mg Eiweiß) im Reagenzglas oder Mikro-Kjeldahlkolben mit 15 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und auf einem elektrisch beheizten Sandbad verascht. Hiermit werden konstantere Werte erhalten als mit einem Mikro-Gasbrenner. Nach Auftreten von SO_3-Dämpfen wird vom Sandbad genommen und nach kurzem Abkühlen 1 Tropfen Perhydrol (30%ig) zugesetzt, evtl. kurz weitererhitzt, bis zur völligen Klärung und zum Farbloswerden. Der Inhalt wird in 100 ccm Meßkolben übergespült und auf etwa 50 ccm gebracht. Zusatz von 1 Tropfen 1%iger wässriger Lösung von α-Dinitrophenol und aus einer Bürette solange 3 n Na-acetatlsg. bis zum schwachen Gelbton (ca. 4 ccm). Dann auffüllen bis 80—85 ccm, 2 ccm Molybdänschwefelsäure (1 Teil 10%ige Ammoniummolybdatlsg. + 3 Teile 19,4 n Schwefelsäure = 50%ige) hinzufügen, umschütteln + 3 Tropfen frisch bereiteter $SnCl_2$-Lösung (1 g $SnCl_2$ p. a. in 10 ccm konz. HCl unter vorsichtigem Erwärmen frisch gelöst), umschütteln und auffüllen. Nach 30 Minuten Stehen im Dunkeln wird photometriert (Langes lichtelektrisches Kolorimeter). Bezugslösung: Blindansatz, der bei P-Freiheit der Reagenzien farblos ist. — Zur Bestimmung von nicht an Eiweiß gebundenem P wird die eiweißhaltige Lösung mit 2 ccm Wasser verdünnt, mit 2 ccm 25%iger Trichloressigsäure versetzt und öfter umgeschüttelt. Nach 30 Min. wird filtriert und mit 2—3 ccm Wasser nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in 100 ccm Meßkolben übergeführt, auf etwa 80 ccm aufgefüllt, mit 2 ccm Molybdänschwefelsäure versetzt und weiter wie oben behandelt. Es kann vorkommen, daß im Filtrat noch organisch gebundener P vorliegt. Dann müssen Filtrat und Waschwasser eingeengt und wie oben mit Schwefelsäure-Perhydrol verascht werden. — Diese Vorschriften haben sich als die zweckmäßigsten von allen untersuchten Variationen der einzelnen Arbeitsbedingungen erwiesen. Insbesondere war die Anwesenheit stets der gleichen Säuremenge zur Ausbildung der optimalen Farbintensität notwendig (Neutralisieren der überschüssigen Veraschungsschwefelsäure, erneuter Zusatz gleicher Mengen). Von allen untersuchten organischen und anorganischen Reduktionsmitteln war als das empfindlichste das $SnCl_2$ insofern am geeignetsten, als für den vorliegenden Zweck die Bestimmung sehr kleiner P-Mengen notwendig ist.
Rauen (Frankfurt a. M.)

Lochte, Th. und H. Brauckhoff, **Untersuchungen über den Wassergehalt des Haares.** (Biochem. Z. **318**, 384, 1948).

Mikroskopische Untersuchungen an menschlichen Haaren bestätigen bei Wasseraufnahme eine stärkere Quellung in der Quer- als in der Längsrichtung. Die Bindung des Wassers stellt einen chemischen Prozeß dar, der die elastischen Eigenschaften des Haares stark beeinflußt. Dabei begünstigt ein hoher Feuchtigkeitsgehalt sowohl die Dehnung wie die Wiederzusammenziehung der Molekülketten. Es ist daher zweckmäßig, eine mechanische Dehnung von Haaren stets in Wasser zu bewerkstelligen. Bei der Austrocknung vollzieht sich eine Längung, die zu einer geringeren oder größeren Feuchtigkeitsabnahme führt, so daß bei nachträglicher Wasserbehandlung nur noch eine teilweise Stauchung möglich ist. 100° heißes Wasser bewirkt in 30 Min. eine Zunahme der Longitudinalquellung von 2 auf 2,3%, während die Grenze der Dehnbarkeit bis auf 100% ansteigt. Das hitzebehandelte Haar weist zahl-

reiche Merkmale einer irreversiblen Schädigung der Molekularstruktur des Keratins auf.

Schultze (Marburg)

Zahn, H.-Heidelberg und H. Brauckhoff-Badenweiler. **Über die Fixierung von Keratinfasern.** (Biochem. Z. **318**, 401, 1948).

Roßhaare werden in Wasser von 30—40° auf mechanischem Wege um 60% gedehnt, dann in gespanntem Zustand verschieden lange Zeit der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt und hierauf zur Prüfung der Beständigkeit der Dehnung in entspanntem Zustand 2 Stunden mit Dampf nachbehandelt. Nur 3 Minuten gedämpfte Haare verkürzen sich nach der Entlastung im Dampf um etwa 20% über die ungedehnte Länge hinaus (Superkonzentration), während nach dreistündiger Dämpfung eine Fixierung von 41% der Dehnung (permanent set) erreicht wird. Im Röntgendiagramm weist das Dehnungs-β-Keratin eine Sichellänge der 4,7 Å-Interferenz von 11—12°, das superkontrahierte Präparat eine Sichellänge von 56° auf, woraus hervorgeht, daß die Desorientierung der Mizellen mit der Schrumpfung der anfänglich um 60° gedehnten Haare zunimmt. Die in verschiedenen Feuchtigkeitsbereichen unter gleichmäßiger Belastung von 300 mg gemessenen Längsausdehnungen der in obiger Weise behandelten Haare nehmen mit der Kontraktion und mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt zu. Aber nur ein Teil der Zunahme an Längsquellung kann auf die Schrumpfung zurückgeführt werden.

Wird die Dämpfung der um 60% gedehnten Roßhaare auf 30 Std. und nach der Entlastung bis auf 120 Std. ausgedehnt, so geht die Fixierung des Dehnungszustandes langsam zurück, wobei die Desorientierung der Mizellen (Sichellänge der 4,7 Å Interferenz: 24°) mit der Schrumpfung der Faserlänge (permanent set: 33%) zunimmt. Die Zunahme an Längsquellung ist bei der langen Dämpfung besonders groß, was auf beginnenden chemischen Abbau der Faser hinweist. Auch machen sich nun Anzeichen für eine Verlängerung der paratropen Interferenz bei 9,8 Å im Röntgenogramm bemerkbar.

Während also beim Dehnen und Entspannen von Keratinfasern in kaltem Wasser eine reversible α-β-Transformation beobachtet wird, ist die Schrumpfung gedehnter Fasern in Dampf mit einer Desorientierung des β-Keratins verbunden. Das Ausmaß der Fixierung des Dehnungszustandes erreicht nie 100% und ist von den Einzelheiten der Behandlung abhängig.

Schultze (Marburg)

Jeanes, A., C. A. Wilham und J. C. Miers, **Herstellung und Charakterisierung des Dextrans von Leuconostoc mesenteroides** (J. biol. Chem. **176**, 614, 1948).

Ein bestimmter Stamm des Streptokokkus (Leuconostoc) mesenteroides liefert unter besonders ausgearbeiteten Kulturbedingungen in flüssigen saccharosehaltigen Nährböden ein stets wasserlösliches Dextran von hoher Viskosität. Die höchste Ausbeute wird in ungepufferten Kulturlösungen vom Ausgangs-pH 7,0 erhalten, wenn die Viskosität bei etwa p_H 4,6 ein Maximum erreicht. Nach Überschreiten desselben stellt sich ein stabiles End-pH von 3,7 ein. Zu diesem Zeitpunkt kann auch durch Reinigung nur ein Dextran geringerer Viskosität erhalten werden. Belüften oder Pufferung mit $CaCO_3$ bewirken allein und gemeinsam keine Ausbeutesteigerung oder Viskositätssteigerung des Dextrans.

Ein anderer Mesenteroides-Stamm liefert stets ein wasserunlösliches Dextran. Reinigungsversuche lassen erkennen, daß nicht etwa N-haltige Beimengungen, sondern die Kohlenhydratstruktur der Schleimstoffe selbst verantwortlich für die unterschiedliche Löslichkeit zu machen sind.

Der erstgenannte Stamm (NRRL B-512) liefert außer Dextran stets auch kleine Mengen Lävan.

Schultze (Marburg)

Jeanes, A., N. C. Schieltz und C. A. Wilham, **Die Molekularstruktur des Dextrans und verzweigter stärkeartiger Kohlenhydrate.** (J. biol. Chem. **176**, 617, 1948).

Es wird gezeigt, daß entgegen der Annahme von S. Peat (Ann. rev. biochem., Stanford University **15**, 78, 1946) das Auftreten von Linienmustern bei Röntgenaufnahmen stärkeartiger Substanzen nicht immer auf solche mit Linearstruktur beschränkt werden kann. Außer anderen Polysacchariden mit verzweigten Ketten, wie z. B. Mais-Amylopektin und klebender Maisstärke ergibt auch das wasserlösliche Dextran des Leuconostoc mesenteroides (NRRL B-512) ein für kristalline Substanzen charakteristisches Röntgendiagramm. Andererseits fehlt bei unter entsprechenden Bedingungen gemachten Aufnahmen von Glykogen und von mit Hilfe von β-Amylase gewonnenen Grenzdextrinen jedes Anzeichen einer regelmäßigen Molekülassoziation. Hieraus kann gefolgert werden, daß das Vorhandensein zahlreicher und besonders kurzer Verzweigungen, wie sie bei den beiden letztgenannten Polysacchariden anzunehmen sind, einer Kristallisationstendenz entgegenwirken.

Die Röntgendiagramme des Dextrans sind von denen der Stärke verschieden und weisen auf nur verhältnismäßig geringe Molekülbezirke mit Kristallstruktur hin. Nach kurzer Säurebehandlung zeigen die höchstmolekularen Fraktionen eine etwas vollständigere strukturelle Ordnung als unbehandeltes hochmolekulares Dextran. Die Behandlung mit bei 25° und einer Atmosphäre gesättigtem Wasserdampf bewirkt ebenfalls die Umwandlung gewisser amorpher Bestandteile des Dextrans in den kristallinen Zustand, wobei sich gleichzeitig eine Modifikation der ursprünglichen Röntgenstruktur vollzieht. Ein von einem bestimmten Mesenteroides-Stamm produziertes wasserunlösliches Dextran zeichnet sich durch ein völlig amorphes Röntgenstrukturbild aus.

Für das hochmolekulare wasserlösliche Dextran wird eine gute Spinnbarkeit festgestellt.

Schultze (Marburg)

Lightfoot, L. H. und Th. B. Coolidge, **Die Verteilung des Kollagens beim Meerschweinchen.** (J. biol. Chem. **176**, 477, 1948).

Es werden Kollagen-N-Bestimmungen durchgeführt, die einen Überblick über die Verteilung des Kollagens in Muskeln, Sehnen und Knochen des Meerschweinchens gewährleisten. Der Kollagen-N beträgt etwa 40% des Gesamt-N. Trotz dieser beachtlichen Höhe wird vom hungernden Meerschweinchen kein Kollagen-N abgebaut. Im Gegenteil, die Autoren weisen nach, daß Jungtiere im Zustand des Fastens Kollagen ebenso schnell synthetisieren wie bei guter Ernährung.

Schultze (Marburg)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Dreyer, K. L., Bemerkung zu einer Arbeit von G. Bassi: **Einfluß einer thermischen Vor-**

behandlung auf die Korngröße von ausgehärteten Blechen einer Legierung der Gattung Al-Cu-Mg nach kritischer Verformung. (Z. Metallk. **39**, 27—28, 1948).

Der von G. Bassi beschriebene Effekt bleibt aus, wenn die nach dem Lösungsglühen angelassenen Werkstücke nochmals bei 500° geglüht werden, wodurch die Ausscheidungen wieder in feste Lösung gehen.

Gruner (Clausthal)

Weber, R., **Eigenschaften und Anwendung metallischer Gleitlagerwerkstoffe.** (Z. Metallkunde **39**, 240, 1948).

In einer ausführlichen Gegenüberstellung der Eigenschaften der zahlreichen in Gebrauch befindlichen Gleitlagerwerkstoffe gruppieren sich die Sinterstoffe als Gleitlagerwerkstoffe, die sich für manche Zwecke in der Praxis bewährt haben. Sie zeichnen sich aus durch unerreichte Formfestigkeit bei Notlauf, neigen aber zum Angriff der Wellen, weswegen hier nur gehärtetes Material Verwendung finden kann. Bei Berücksichtigung bestimmter Beanspruchungsbedingungen der Sinterstoffe besteht zunehmende Einsatzmöglichkeit als Werkstoffe für Gleitlager.

Trautvetter (Troisdorf)

Anstrichtechnik. Sammelberichte: (Arch. Metallk. **1**, Nr. 10, 1947).

Es gibt kaum ein Gebiet der angewandten Chemie von so großer stofflicher Heterogenität wie das der Anstrichstoffe. Eine Normung ist noch nicht erfolgt. Die Schwierigkeiten hierzu zeigt G. Zeidler auf und gibt eine Klassifizierung der Lacke und Anstrichfarben nach einem Dezimalsystem, das, auf der internationalen Dezimalklassifikation der Ziffern 667,6/8 (Farben, Firnisse, Lacke) aufgebaut, die quantitative Zusammensetzung, gegebenenfalls auch die Farbe berücksichtigt. W. König behandelt die Elastizitätsprüfung von Anstrichfilmen mittels der Erichsen-Blechprüfmaschine, bei der die Verformung der Bleche durch Herausdrücken einer kegelförmigen Ausbeulung mittels eines Druckstempels bewirkt wird, wobei die Tiefe der Ausbeulung bis zum Auftreten von Rissen ein Maß für den „Tiefenwert" des Filmes ist. Beim „Dornbiegeverfahren" werden die Blechstreifen um Dorne verschiedenen Durchmessers gebogen. Zwischen den Zahlenwerten beider Methoden bestehen Zusammenhänge. Die chemische Prüfung (G. Zeidler) erstreckt sich auf Lösungsmittel, Bindemittel und Pigment und gibt Richtlinien für die Ermittelung des Ölgehaltes. Maßgebend für die Güte der Lackschicht ist u. a. die Art der Trocknung (A. Merz), besonders bei Schwarzblech-Konservendosen, bei denen Lackfilme an Stelle metallischer Schutzüberzüge treten. Die elektrische Lacktrocknung erfolgt durch direkten Stromdurchgang, allerdings mit beschränkter Anwendung, aber 85prozentigem wärmetechnischem Wirkungsgrad, oder durch induktive Erwärmung, bei der das Werkstück der Einwirkung einer entsprechend geformten, von hochfrequenten Strömen durchflossenen Spule ausgesetzt wird. Bei der Trocknung durch Glühlampen kann ein Teil der Strahlen den Film annähernd verlustlos durchdringen, ein anderer Teil wird innerhalb des Filmes in Wärme umgewandelt. Hinsichtlich der Richtung des Trocknungsvorganges ist die Trocknung durch Bestrahlung ein Mittelding zwischen der durch konvektive Wärmeübertragung und der durch Stromdurchgang bewirkten. — Für die Beschaffenheit des Filmes ist die physikalisch-chemische Beschaffenheit des Pigmentes von wesentlicher Bedeutung (H. Wagner). So werden z. B. Porigkeit, (Durchlässigkeit), Kontakt zwischen Pigment und Grundfläche von der Pigmentlagerung, der Agglomeration und dem Feuchtigkeitgehalt des Pigmentes bestimmt. Diese Erkenntnisse können zu Verbesserungen von Rostschutzpigmenten führen. — Emulsionsfarben (H. F. Sarx) ergeben besonders beim Spritzverfahren infolge feiner Lufteinschlüsse einen porösen Film, der für atmende Materialien, wie Holz und Putz Verwendung findet, weil die poröse Struktur dieser Wabenfilme den Austritt der materialeigenen Feuchtigkeit, die bei nicht emulgierten Bindemitteln vielfach Abplatzen hervorruft, nicht hindert. Für den Korrosionsschutz von Metallen sind aber gerade diese Eigenschaften unerwünscht, doch sind neuerdings auch Emulsionsfarben für Metallanstriche entwickelt worden. Die Beurteilung der Korrosionsschutzfarben muß weitgehend auf Grund des Mechanismus der Pigmentierungsvorgänge (H. Wagner) erfolgen; die elektrochemische Pigmentierung tritt hinter der mechanischen stark zurück. Für das Lackieren von Zink gibt H. Weise eine kurze monographische Übersicht. Die Korrosion des Eisens unter den Schutzfilmen (J. H. Wirth) ist entweder eine Rostbildung an der Grenzfläche Eisen-Farbfilm (Unterrostung) oder auf der äußeren Farbfilmfläche (Rostdiffusion). Zur letzteren führen eine ganze Reihe von Neben- oder überlagerten Begleitumständen, unter denen wahrscheinlich die elektroosmotische Wasserwanderung innerhalb des Filmes vorwaltet und die zur Blasenbildung führen kann. Dabei spielt neben der chemischen Zusammensetzung der Farbhaut vor allem deren kapillare Struktur eine bedeutsame Rolle, und das Ergebnis kann entweder eine Korrosion oder eine „Passivierung" sein. Das letztere dann, wenn das primäre Korrosionsprodukt so dicht auf dem Eisen aufliegt, daß dem weiteren Angriff der Weg versperrt wird. Für die Lenkung dieser Vorgänge, deren Kinetik näher beschrieben wird, werden gewisse Regeln gegeben. Gruner (Clausthal)

Tödt, F., **Der Einfluß der Oxydhaut auf die Korrosionsgeschwindigkeit, insbesondere des Eisens.** (Arch. Metallk. **1**, 249—251, 1947).

Verfolgung der Bildungs- und Auflösungsgeschwindigkeit von Oxydhäuten auf Eisen durch photoelektrische Messungen mit einer Empfindlichkeit bis zu $^1/_{10\,000}$ mg Fe ergeben, daß die Auflösung sehr rasch, die Bildung der Oxydschicht aber sehr langsam vor sich geht. Die Korrosion des Eisens ist in der ersten Sekunde der Säureeinwirkung etwa 100 mal so groß als bei längerer Einwirkung. Diese Effekte werden der elektrochemischen Wirksamkeit (Lokalelementwirkung) der Oxydhaut zugeschrieben. Gruner (Clausthal)

Wickert, K., **Neue Gesichtspunkte über die Zerstörung der Metalle durch Lokalelemente.** (Arch. Metallk. **1**, 251—259, 1947).

Eine überwiegend theoretische Betrachtung der elektrochemischen Oberflächenvorgänge. Elektronennehmer- und Elektronengeber-Reaktionen, elektrochemischer Metallschwund und dessen elektrochemische Grundgesetze werden auf Grund der Besprechung der N_2-O_2-Kette entwickelt und durch Versuche bestätigt. Oberflächenbehandlungen verändern den Elektronenfluß, sodaß sich hochaktive Elektroden in ihrer Aktivität vermindern und passive Elektroden verstärken lassen.

Gruner (Clausthal)

Haase L. W.-Marburg, **Verhalten von metallischen Werkstoffen gegenüber sehr verdünnten wäßrigen Lösungen.** (Arch. Metallk. **1**, 259—264, 1947).

Es wird hervorgehoben, daß durch den Werkstoffangriff nicht nur dessen Oberfläche chemisch verändert wird, sondern daß auch die angreifende Lösung Veränderungen erleidet, und daß dadurch der Fortgang des Korrosionsprozesses beeinflußt wird. Unter diesen Gesichtspunkten, die bei den bisherigen Korrosionsuntersuchungen noch zu wenig Berücksichtigung gefunden haben, wird das Korrosionsverhalten der in der Wasserwerkspraxis verwendeten metallischen Werkstoffe Eisen, Zink, Blei und Aluminium betrachtet. Zur Beurteilung von Metallkorrosionen durch Wasser, Böden oder Feuchtigkeit müssen nicht nur die primären Korrosionsreaktionen, sondern vor allem auch alle Möglichkeiten sekundärer Beeinflussungen des Angriffsmittels beachtet werden, die viel häufiger zu Werkstoffzerstörungen führen als jene.

Gruner (Clausthal)

Syntermetalle und Pulvermetallurgie. Skaupy-Gedenkheft. (Arch. Metallk. **1**, Nr. 7/8, 1947).

Eine beträchtliche Anzahl von Mitarbeitern haben sich zusammengefunden, anläßlich des 65. Geburtstages von F. Skaupy den gegenwärtigen Stand des Gebietes der Metallkeramik zu schildern. R. Seeliger, J. Reitstötter und A. R. Meyer würdigen die Verdienste Skaupys, der die Grundlagen dieses neuen Arbeitsgebietes schuf und ihm den Namen Metallkeramik gab.

J. A. Hedvall-Göteborg, Die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe und deren Wert für die Pulvermetallurgie (S. 296/298). Wie bei nichtmetallischen Stoffen so gibt es auch bei Metallen ein Maximum an Reaktionsfähigkeit, wenn sie sich im Zustande von Gitterumwandlungen oder im status nascendi befinden. Aktivitätsstufen können aber auch durch Oberflächenänderungen bedingt sein, wodurch die Adsorption oder die Löslichkeit von Gasen aus der umgebenden Atmosphäre beeinflußt wird. Die Gasbeladung kann ihrerseits wieder eine Reaktion im festen Zustande fördern oder hemmen.

J. Bingel: Die Atomgitterfestigkeit von Kristallen und Metallen als bestimmter Bruchteil des Elastizitätsmoduls (S. 300/304). Es wird die Festigkeit des idealen Atomgitters kubisch flächenzentrierten Kristalle mit Hilfe der Madelungschen Gitterpotentiale unter Verwendung der Bornschen elektrostatischen Potentialmethoden als bestimmter Bruchteil des Elastizitätsmoduls errechnet. Die Methode wird ausgedehnt auf das Atomgitter der Metalle; im besonderen wird die ideale Festigkeit des Kupfers ermittelt.

G. Ritzau: Die „Konstruktion von Legierungen" als metallkeramisches Problem (S. 305/307). Im Gegensatz zum Erschmelzen von Legierungen besteht das wesentlichste Kennzeichen der Legierungsbildung auf metallkeramischer Grundlage darin, daß Diffusionsvorgänge im festen Zustande unterhalb der Schmelztemperatur den Gefügeaufbau bewirken. Die Metallkeramik gestattet also die „Konstruktion synthetischer Legierungen". Dabei besteht die Möglichkeit zur Bildung von solchen Legierungen, die durch Schmelzen und Erstarren nicht ohne weiteres zustande kommen können. Dispersität, Benetzbarkeit und Ausbildung innerer Spannungen zwischen den Gefügebestandteilen scheinen dabei in erster Linie bestimmend zu sein. Die Dispersität wirkt infolge der Steigerung der Reaktionsfähigkeit, die Benetzbarkeit wahrscheinlich in dem Sinne, daß ein etwaiges Eutektikum als flüssige Phase zwischen den festen den Verband erleichtert. Eine Schmelze aus 40% Sn und 60% Pb benetzt z. B. Fe nicht, und dementsprechend brechen die Eisenteile aus der erstarrten Schmelze leicht aus. Innere Spannungen werden z. B. durch Koerzitivkräfte ausgelöst.

H. Umstätter-Berlin: Die Löslichkeitsregel in der Metallkeramik (S. 299). Es wird gezeigt, daß sich Substanzen, z. B. Metalle, um so leichter ineinander lösen, je genauer ihre thermischen Schwingungsfrequenzen miteinander übereinstimmen. Die Bedeutung dieser Regel für die Herstellung von Sintermetallen wird diskutiert.

E. Heidebroek-Dresden, Der Begriff „Schmierfähigkeit als Tragfähigkeit" (S. 356/359). Um die trockene Reibung von Gleitflächen zu verringern, wird ein Schmierstoff als Tragkörper dazwischen gebracht. Durch seine Tragfähigkeit erhält er seine Kontinuität aufrecht, ohne sie kann er seine Funktion der inneren Gleitbewegung, die die Folge der inneren Flüssigkeitsreibung ist, nicht erfüllen. Was wir Schmierfähigkeit nennen, ist also in erster Linie als „Tragfähigkeit" zu bezeichnen. Je nachdem Ruhe oder Bewegung vorliegt, unterscheidet man zwischen statischer und dynamischer Tragfähigkeit. Die letztere ist maßgeblich abhängig von der Zähigkeit, diese wiederum von Temperatur, Druck und Grenzflächeneinwirkungen, die sich im Zerfall von Molekülgruppen, in Polaritätswirkungen, in der Anreicherung an Randschichten usw., äußern. Die statische Tragfähigkeit entspricht genau der auf die Flächeneinheit bezogenen Belastung. Die Zusammendrückbarkeit eines Schmierfilmes ist abhängig von der molekularen Struktur, der Zähigkeit und von der Zerklüftung der Oberfläche. Dauert der Zustand der Ruhe genügend lange an, so bildet sich bei ausreichender Belastung ein als „Kontakt" bezeichneter Zustand aus, der durch eigenartige Erscheinungen gekennzeichnet ist. Nach dem Auseinanderreißen der beiden im Kontakt befindlichen Platten durch eine senkrecht zu ihnen wirkende Kraft zeigen sich eigentümliche, gegabelte „Ölzweige", die nach der Mitte hin zusammenfließen, wobei blanke, trocken erscheinende Metallflächen zwischen den Ölzweigen sichtbar sind. Auf ihnen deuten manchmal interferenzartige Erscheinungen auf eine noch verbliebene, adsorbierte Grenzschicht hin, die nur aus wenigen Molekülagen bestehen kann. Diese Abreißfiguren sind noch nicht zu deuten. Sie sind unabhängig von der Polarität des Öles. Die Breite der Äste ist aber von der aufgebrachten Ölmenge abhängig. Bei den Abreißvorgängen wird die Metalloberfläche zerstört, indem sich zahlreiche größere und kleinere Krater bilden, wahrscheinlich durch Herausreißen kleinster Metallteilchen. Haftfähigkeit des Schmierstoffes und Zugfestigkeit des Filmes spielen dabei eine Rolle. Hieraus ergeben sich neuartige Gesichtspunkte für die Beurteilung eines Schmierstoffes. Die Schmierfähigkeit steht und fällt mit der Tragfähigkeit. Jedenfalls kann der Reibungswert nicht als Grundlage einer Güteskala angenommen werden.

E. Podzus-Berlin, Grundlagen und Gesetze der Zerkleinerung, insbesondere von Metallen (S. 318/322). Physikalische und konstruktive Grundlagen der Zerkleinerungsmühlen, Gesetze der Zerkleinerungstechnik, Arbeitsleistung und Wirkungsgrad von Mühlen, Oberflächenenergie und Verlustquellen werden behandelt.

G. F. Hüttig-Graz: Untersuchungen über die Abnahme des Gehaltes von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff während des Sinterns von Eisenpulver in einer Wasserstoffatmosphäre (S. 359/361). Bei der Herstellung von Sinterstahl aus C-reicherem und C-ärmerem Eisenpulver läßt sich der Sauerstoffgehalt (Oxydhaut) durch Erhitzen der Preßlinge unterhalb 500° herabsetzen, ohne daß der C-Gehalt in größerem Maße sinkt. Die S-Abgabe beginnt erst oberhalb 600°, ihr Maximum liegt oberhalb 1000°. Um einen praktisch O-freien Sinterstahl herzustellen, muß man also von einem Eisenpulver ausgehen, das sehr viel mehr Kohlenstoff enthält als der Sinterstahl haben soll. Reduktion in einer CO- oder kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphäre wirkt ebenfalls reduzierend, ohne daß der Kohlenstoffgehalt wesentlich herabgemindert wird.

F. Skaupy-Berlin, Sinterverbundstoffe aus Metallen und nichtmetallischen Stoffen, vorzugsweise Oxyden (S. 307/308). Es wird eine durch Beispiele erläuterte Einteilung der Sinterverbundstoffe in 3 Gruppen gegeben. 1) Metallkörper, in die nichtmetallische Stoffe eingebettet sind, 2) Nichtmetallkörper, in die Metalle eingelagert sind, 3) Stoffe bei denen die Verwendung der beiden Arten von Bestandteilen etwas grundsätzlich Neues ergibt.

F. Eisenkolb: Über die Gewinnung von Eisenpulver und seine Verwendbarkeit (S. 327/335). Die Arbeit enthält eine eingehende Beschreibung der Verfahren, der Eigenschaften der Erzeugnisse und ihrer Verwendung. 1) Mechanische Zerkleinerung von festem Eisen: Wirbelschlagverfahren als das zweckmäßigste (Hametag); mit Schlägerpaaren versehene Welle mit 3000 Umdrehungen pro Minute. Dadurch werden von den größeren Teilchen kleine Partikelchen abgesplittert. Die Zerkleinerung in der Kugelmühle spielt nur eine sehr untergeordnete Rolle und wird nur bei besonders spröden Eisenlegierungen angewandt. 2) Granulieren von flüssigem Eisen. Schleuderverfahren der Pulvermetallurgischen Gesellschaft und Druckverdüsungsverfahren. Beim ersteren wird ein flüssiger Eisenstrahl durch ein rotierendes Messerrad zerschlagen, beim letzteren erfolgt Zerstäubung mittels Druckluft oder Dampf. 3) Reduktion von Eisenoxyden zu Eisenschwamm. In Schweden werden Eisenerz-Kohle-Briketts bei 1000 bis 1100° reduziert, auch Walzzunder ist verwendbar. 4) Elektrolytische Abscheidung aus Eisensalzen. Durch aufgenommenen Wasserstoff sind die Teilchen sehr spröde und müssen durch nachfolgende Glühbehandlung vom Wasserstoff befreit werden. Das Eisen ist sehr rein. 5) Carbonylverfahren, Ausscheidung aus der Gasphase. Die Zersetzung des Carbonyls erfolgt durch Erhitzen bei hohem Druck. Die Produkte sind sehr rein. — Anforderungen an die Präparate: gute Verpreßbarkeit und gute Festigkeitseigenschaften der Preßstücke. Hametag- und Schleuderpulver haben sich am besten bewährt. Ein Vergleich der Pulversorten wird tabellarisch gegeben. Alle haben spezifische Teilchen-Formen. Die Verwendungsgebiete werden eingehend besprochen.

W. Luyken und H. Kirchberg: Herstellung von Eisenpulver für Sinterkörper aus reinsten Eisenerzkonzentraten (S. 335/345). Die Reduktion mit Wasserstoff ist an günstigsten zwischen 600 und 650° bei ruhender Ofenbeschickung und Überschuß an Wasserstoff. Die Rest-Sauerstoffgehalte des Eisens betragen 0,7—1,5%. Die Eigenschaften dieser Eisenpulver sind ähnlich denen anderer Herstellungsweisen.

F. Eisenkolb: Die Entwicklung der metallkeramischen Lager (S. 345/352). Obwohl die ersten Vorschläge zur Herstellung von porösen metallkeramischen Lagern fast 40 Jahre zurückliegen, ist es erst in den letzten 15 Jahren zu einer nennenswerten Fabrikation in Deutschland gekommen. Als Werkstoff herrscht das Sintereisen vor.

St. Fronius: Die metallkeramischen Werkstoffe im Gleitlagerbau (S. 352/356). Die Poren der Sinterwerkstoffe sind im Gegensatz zu den Poren bei gegossenen Metallen miteinander verbunden und bilden ein zusammenhängendes System von Kanälen, von denen ein großer Teil an der Oberfläche endet. Dieses Porensystem dient als Ölspeicher. Kapillarkräfte, Druckunterschiede und die allmähliche Erwärmung des Lagers sind die Faktoren, die die Ölzirkulation in der Hauptsache veranlassen. Darüberhinaus haben aber auch Rohstoffbeschaffenheit und Herstellungsverfahren Einfluß auf die Laufeigenschaften der Sinterlager.

W. Wolf: Zu der metallkeramischen Verarbeitung von Zinkpulver (S. 361/363). Durch Verpressen von Zinkpulver-Graphit-Mischungen in einer Strangpresse bei 300—350° kommt man zu verarbeitbaren Erzeugnissen mit guten mechanischen Eigenschaften. Die Herstellung von Zinklegierungen stößt jedoch noch auf Schwierigkeiten.

F. Sauerwald: Über synthetische Körper aus Leichtmetallen (S. 363/368). Die Tatsache, daß Al- und Mg-Pulverteilchen meist mit einer ziemlich starken Oxydhaut überzogen sind, führt allgemein zu einer Erschwerung der Teilchenbindung. Die Eigenschaften der aus solchen Pulvern hergestellten Sinterkörper müssen sich mit zunehmendem Oxydgehalt denen von Korundkörpern nähern. In keinem Falle konnte ein spontanes Kornwachstum, wie es bei edleren Metallen auftritt, beobachtet werden. Trotzdem aber sind die mechanischen Eigenschaften der Fritten derart, daß die Aufarbeitung von Leichtmetallspänen durch Sintern und Strangpressen nicht aussichtslos erscheint. Die verhältnismäßig günstigen mechanischen Eigenschaften hängen vielleicht damit zusammen, daß die Oxydhäute beim Pressen und besonders beim Strangpressen zerrissen werden, und daß es infolgedessen zur Herstellung metallischer Bindungen kommt.

H. Kalpers: Der Stand der Kupferpulvermetallurgie (S. 368/371). Die Technik der Kupferpulvermetallurgie garantiert bereits heute treffsichere Erzeugnisse mit bestimmten Eigenschaften. Hierzu wurden die verschiedenen Verfahren beschrieben. Das Sintern der Preßlinge geschieht, wie allgemein, bei etwa $^2/_3$ bis $^4/_5$ der Schmelztemperatur, bei Bronzepulvern bei 600—800°. Zur Vermeidung der Oxydation arbeitet man in reduzierender Atmosphäre (H_2, NH_3, Stadtgas). Eigenschaften und Verwendungsgebiete werden mitgeteilt. Gruner (Clausthal)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Driesch, H., **Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der Glasfäden in Abhängigkeit vom Wässern.** (Melliands-Textilber. **29**, 375—412, 1948).

Gewebe aus Glasfäden werden in der Technik in immer steigendem Umfange verwandt, z. B. als Filterstoffe. Hierbei sind sie besonders im nassen Zustande beansprucht. Von Wichtigkeit sind dabei auftretende Festigkeits- und Dehnungsänderungen, die auf die Auslaugung des Glasfadens zurückzuführen sind. Der Verfasser bestimmte die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften von lufttrocke-

nen Glasfasern (65% relative Luftfeuchtigkeit, 20° C) und verglich sie mit den Werten von nassen — richtiger gewässerten — Fasern. Auf die Schwierigkeiten derartiger Messungen und deren Behebung wurde eingegangen. Begriffe wurden erläutert, Formeln für die Auswertung und eine Prüfvorschrift gegeben (höchstzulässiger Fehler 2,5%). Durch das Wässern wird im allgemeinen die Festigkeit je nach Art des Glasfadens verschieden stark herabgesetzt und die Dehnung erhöht. Die Abhängigkeit dieser Änderungen von Wässerungsdauer, Faserfeinheit, Herstellungsverfahren und Alkaligehalt wurde untersucht. Zum Vergleich sind abschließend Festigkeitsänderungen durch Wässern bei anderen Textilfäden aufgeführt. Danach beträgt z. B. die prozentuale Abnahme der Festigkeit bei Viskosekunstseide 40 bis 55, bei Azetatkunstseide 30 bis 45, und bei PeCe-Fasern $\pm$ 0 gegenüber einer Änderung bei Glasfäden von 0 bis 25 je nach der Glaszusammensetzung.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Jebsen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen, **Pathologie der Werkstoffe; Beispiel: Glas.** (Technik **3**, 175, 1948).

Ziel einer Pathologie der Werkstoffe ist, „Krankheitsbilder" sorgfältig zu studieren und auszuwerten. Beispiele aus der Glastechnologie werden gebracht. Haase (Frankfurt a. M.)

Lange, H. und M. v. Stackelberg-Bonn, **Über Natriumsilikat-Hydrate.** (Z. anorg. Chem, **256**, 273, 1948).

Über Hydrate von Natriumsilikaten gibt es eine reichhaltige Literatur, in der vor allem die große Zahl der angegebenen Hydrate und teilweise untereinander widerspruchsvolle Angaben auffallen. Die vorliegende Arbeit soll zu einer Klärung beitragen. Löslichkeitsisothermen werden bei 25° C und 15° C für $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 6\,H_2O$ $Na_2SiO_3 \cdot 5\,H_2O$ (Metasilikat-Hydrate), $Na_6Si_2O_7 \cdot 11\,H_2O$ (Pyrosilikat-Hydrat) aufgenommen. Die von anderen gefundenen Substanzen $Na_2SiO_3 \cdot 4\,H_2O$ und $Na_2SiO_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$ dürfen wahrscheinlich als $Na_6Si_2O_7 \cdot 11\,H_2O$ angesehen werden. Die integralen Lösungswärmen verschiedener Metasilikat-Hydrate und ihrer unterkühlten Schmelzen werden kalorimetrisch ermittelt. Daraus werden die Schmelz- und Hydratationswärmen bestimmt. In der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit des $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ findet man bei etwa 19° C ein Maximum.

Haase (Frankfurt a. M.)

Endell†, K.-Berlin, **Über die Natur der tonigen Bindemittel in Formsanden und ihre Bedeutung für die Gießereitechnik.** (Eine Übersicht über neuere Erkenntnisse). (Arch. Metallk. **1**, 57—63, 1947).

Verf. bespricht zunächst die bekannten Strukturen der Tonminerale und deren Austausch- und Quellfähigkeit. An synthetischen Formsanden (Quarzsand Na-Bentonit) wird gezeigt, daß die Festigkeitseigenschaften sowohl im grünen wie im getrockneten Zustande mit dem Tongehalt zunehmen. Die Gasdurchlässigkeiten verändern sich jedoch nur sehr wenig. Allgemein liegen die Druckfestigkeiten über den Scherfestigkeiten. Die Grünfestigkeit ist stets viel geringer als die im trockenen Zustande. Na-Bentonit gibt erheblich höhere Festigkeiten als Ca-Bentonit. Die Grünfestigkeit nimmt zu mit der Summe der austauschfähigen Basen, wobei starke Streuungen bei den Versuchen auf den verschiedenen Kornaufbau der Sande zurückgeführt werden. Die Gasdurchlässigkeit erweist sich als stark abhängig von der Menge des Anteils der Korngrößefraktion < 0,1 mm. Sie steigt mit dessen abnehmendem Gehalt. Mittels dieser Beziehung kann man geradezu die Gasdurchlässigkeit eines Formsandes voraussagen. Die Sinterung der Formsande wird charakterisiert durch die Sinterzahl, d. h. durch die Menge der in ihnen enthaltenen Flußmittel (Eisenoxyd, Erdalkalien, Alkalien), multipliziert mit der Menge der Schlämmstoffe überhaupt. Dabei lassen sich drei Bereiche der Sinterung abgrenzen: Geringes Zusammenbacken, mittlere Sinterung (teigiger Zustand), starke Sinterung mit flüssiger Phase zwischen den Sandkörnern. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen wird der Sinterungsverlauf gezeigt.

Gruner (Clausthal)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Zart, A.-Wuppertal, **Die wirtschaftliche Entwicklung der Kunstfaserindustrie in den letzten Jahren und ihre weiteren Aussichten.** (Angew. Chem. B **20**, 143, 1948).

Der Verfasser bringt zunächst einen klaren Überblick von der Erzeugung der Kunstfasern (Stapelfaser und Kunstseide) während der letzten Jahre in den einzelnen Ländern und zusammenfassend in Europa, Asien, Amerika und in der Welt. Für die USA wird angegeben, wie stark die einzelnen Kunstfaserarten an der Erzeugung beteiligt sind. An erster Stelle steht die Viskosefaser mit 70%. Die Kunstfasern haben die Naturfasern immer mehr verdrängt. So ist die Welterzeugung an Faserstoffen aus Baumwolle von 1937 bis 1946 auf etwa 60% gesunken, die aus Seide sogar auf etwa 20%, nur die Wolle hat sich gehalten. Dies ist teils preislich bedingt, zum anderen durch die besseren Eigenschaften der Kunstfasern. (Reifenkord aus Kunstseide bewährt sich z. B. besser als der aus Baumwolle). Die Entwicklung geht dahin, daß man für jeden Verwendungszweck die geeigneteste Faser herausarbeitet. Auch hierin zeichnen sich die künstlichen Fasern vor den natürlichen aus, da erstere in ihren Eigenschaften wandlungsfähig sind. Beispiele werden dafür angeführt.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Laibach, E.-Frankfurt a. M., **Warum wird Kunstseide von Silberfischen** (Lepisma saccharina L.) **gefressen?** (Melliands Textilber. **29**, 397, 1948).

Gespinste aus nativer Zellulose (Baumwolle) und veresterter Zellulose (z. B. Zellulose-Azetat) werden von Silberfischen nicht angegriffen, da sie diese Faserarten nicht verdauen können. Dagegen werden hydrolysierte und regenerierte Zellulosen, wie sie in der Kupfer- und Viskosekunstseide vorliegen, von diesen Tieren als Nahrung empfunden und aufgenommen. Eine vollwertige Nahrung bieten diese Kunstseiden nicht, da sich Larven darauf nicht entwickeln können. Auch Fütterung mit Glukose, d. h. vollständig abgebauter Zellulose, ist nicht ausreichend, da sich damit aus den Larven keine geschlechtsreifen Silberfischchen erhalten lassen. Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Technische Fortschrittsberichte
Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen • Band 47

Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen

Von Dr. R. Lüde - Mannheim
2., verbesserte Auflage, XI/235 Seiten mit 62 Abbildungen 1949 brosch. DM 14,—, geb. DM 15,—

Aus dem Inhalt: I. Allgemeines — II. Pflanzliche Fette und Öle — III. Ölmühlenschädlinge und ihre Bekämpfung — IV. Ausgewählte Beispiele aus der Saatenverarbeitung — V. Die Betriebskontrolle — VI. Tierische Fette und Öle — VII. Tierkörperverwertung — VIII. Spülwasserfette — IX. Fettlösliche Vitamine — X. Synthetische Fettbildung — XI. Werkstoffe und Korrosionsschutz — XII. Schlußbetrachtung — XIII. Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und deren Erzeugnisse

---

Chemische Unterrichtsversuche

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten

Von Dr. H. Rheinboldt – Sao Paulo
2., verbesserte Auflage mit XVIII/352 Seiten mit 122 Abbildungen 1949 geb. DM 13,—
neu herausgegeben von Dr. O. Schmitz-Du Mont – Bonn

Aus dem Inhalt: Allgemeines — I. Grundstoff — II. Hydride — III. Halide — IV. Oxyde — V. Hydroxyde — VI. Oxosäuren und Oxosalze — VII. Peroxyde, Peroxosäuren und Peroxosalze — VIII. Sulfide — IX. Nitride — X. Carbide — Autorenregister — Sachregister

---

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Im Herbst dieses Jahres erscheint

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele - Kiel

Etwa 220 Seiten mit 120 Abbildungen, Preis ca. DM 16,— bis 18,—

I. Abgrenzung des Gebiets — II. Darstellung — III. Dialyse — IV. Ultrafiltration — V. Flockung — VI. Sensibilisierung und Schutzwirkung — VII. Peptisation — VIII. Auflösung — IX. Emulsionen — X. Aerosole — XI. Adsorption — XII. Chromatographische Adsorption — XIII. Ionenaustausch — XIV. Färberei und Gerben — XV. Reaktionen an Grenzflächen — XVI. Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — XVII. Optische Anisotropie — XVIII. Elektrisches Verhalten — XIX. Oberflächenspannung — XX. Oberflächenfilme — XXI. Schäume — XXII. Flotation — XXIII. Viskosität — XXIV. Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Dilatanz, Spinnbarkeit, Klebwirkung und Platizität — XXV. Quellung — XXVI. Ionotropie — XXVII. Gele und Gallerten — XXVIII. Reaktionen in Gallerten — XXIX. Koazervation und Synaerese — XXX. Trennen von Dispersoiden — XXXI. Kolloidanalyse — XXXII. Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — XXXIII. Mizellstruktur — Sachregister — Autorenregister

---

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

d in Stacks

Soeben erscheint

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

XVI 356 Seiten, mit 114 Abbildungen
Preis broschiert DM 26,—, Leinen DM 28,—

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmeaustauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf- und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum — Sachregister.**

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Wie früher sollen auch jetzt wieder

Einbanddecken

mit entsprechender Prägung für die abgeschlossenen Bände der *„Kolloid-Zeitschrift“* angefertigt werden.

Der Preis einer Einbanddecke stellt sich auf etwa DM 2,50. Bestellungen werden tunlichst umgehend erbeten um die Auflage festzustellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN
Frankfurt/M.-Griesheim, Einbaumstraße 2